



TITLE:

# 三角格子反強磁性体NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>におけるスピン無秩序状態とその不純物効果

AUTHOR(S):

南部, 雄亮

---

CITATION:

南部, 雄亮. 三角格子反強磁性体NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>におけるスピン無秩序状態とその不純物効果. 物性研究 2006, 86(4): 573-618

ISSUE DATE:

2006-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/110528>

RIGHT:

---

 修士論文 (2005年度)
 

---

# 三角格子反強磁性体 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$ における スピン無秩序状態とその不純物効果

京都大学大学院理学研究科  
物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野  
固体量子物性研究室

南部雄亮\*

## 概要

磁氣的長距離秩序を低温まで抑えることによって現れる新奇な量子状態への興味から、幾何学的フラストレーションを持つ系が最近注目を集めている。幾何学的フラストレーションは、反強磁性的に相互作用する三角格子を基調とした格子上で起こりうるが、その中で構造的に最も単純であり、盛んに研究されているものとして二次元三角格子反強磁性体が挙げられる。この系ではスピン無秩序状態の存在が理論的に予言されてから実験的、理論的にその基底状態を探るために様々な研究が試みられてきた。しかし現在では、理論的に  $120^\circ$  構造を取って反強磁性秩序状態に落ち着くということによって広く同意を得ている。一方で、スピン間のより高次の相互作用を考慮するとスピン無秩序状態が現れるという理論も存在する。実験的には、 $^3\text{He}$  の薄膜や二等辺三角形の有機化合物など少数の系でのみ、スピン無秩序状態が観測されている。ところが、低温まで正確な三角格子を保ち続けるバルクの物質が存在しなかったため、このような物質を開発し、その基底状態を突き止めることが永年の課題であった。最近我々は、極低温まで三角格子を正確に保ち続けるバルクの物質、 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の開発に成功した。この物質は低温まで磁氣的長距離秩序が存在せず、スピン無秩序状態を実現している可能性が高い。我々はこの物質において現れる基底状態を突き止めるため、この物質自身とその不純物効果について、研究した。

$\text{NiGa}_2\text{S}_4$  では Weiss 温度 80 K という比較的大きな反強磁性的相互作用を持つにも関わらず、磁化率、比熱、中性子回折の結果から 0.35 K まで磁氣的長距離秩序が存在しない。そのかわりに 10 K 以下で短距離相関を持ったギャップの無いスピン無秩序状態に入っていることが判明した。低温での比熱の温度の二乗に比例した振る舞いと絶対零度近傍での有限磁化率から二次元のスピン系におけるコヒーレントな線形分散が立ち上がっていることが示唆される。このような  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の基底状態の安定性を調べるため、Ni サイトにおける非磁性不純物効果についても研究した。その結果、 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  で見られるコヒーレンスは不純物に対して非常に敏感であることがわかった。その他に、非磁性不純物に対しても比熱の温度の二乗に比例した振る舞いは消えず、物理量が Weiss 温度だけで規格化できることから南部-Goldstone モードの存在が考えられる。磁氣的長距離秩序とバルクでの従来型のスピングラスフリーズングが存

---

\* E-mail: nambu@scphys.kyoto-u.ac.jp

在しないことから、 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  において新奇な対称性の破れが存在する可能性が高い。本論文ではこれら  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の示す新奇な基底状態を説明する理論候補についても議論する。

## 目次

<b>1</b>	<b>序論</b>	<b>575</b>
1.1	研究背景	575
1.2	擬二次元三角格子反強磁性体 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$	578
<b>2</b>	<b>実験方法</b>	<b>580</b>
2.1	試料合成	580
2.2	X 線回折	583
2.3	磁化測定	583
2.4	比熱測定	584
<b>3</b>	<b><math>S = 1</math> 擬二次元三角格子反強磁性体 <math>\text{NiGa}_2\text{S}_4</math></b>	<b>586</b>
3.1	構造解析	586
3.2	磁化過程	587
3.3	二次元におけるギャップの無い線形分散の存在	590
3.4	短距離相関を持ったインコメンシュレートなスピン配列	593
3.5	$\text{NiGa}_2\text{S}_4$ についてのまとめ	596
<b>4</b>	<b><math>\text{NiGa}_2\text{S}_4</math> における非磁性不純物効果</b>	<b>596</b>
4.1	Zn 置換系の磁化と比熱	597
4.2	南部-Goldstone モードの存在	603
<b>5</b>	<b><math>\text{NiGa}_2\text{S}_4</math> の基底状態を説明する理論候補</b>	<b>606</b>
5.1	スピンネマティック状態	607
5.2	絶対零度での磁氣的長距離秩序からの揺らぎ	610
5.2.1	$Z_2$ 渦による Kosterlitz-Thouless 転移	610
5.2.2	スピン液体へのクロスオーバー	612
5.3	量子スピン液体状態	613
<b>6</b>	<b>まとめ</b>	<b>614</b>
	<b>謝辞</b>	<b>615</b>
	<b>参考文献</b>	<b>615</b>

# 1 序論

## 1.1 研究背景

磁性体における電子の磁気モーメント (スピン) は一般に低温で周期的な秩序状態を形成する。しかし、このような磁氣的秩序状態があるパラメータによって抑えられたとき、金属では絶対零度近傍で重い電子系、異方的超伝導、非フェルミ液体など新奇な量子相が現れることが知られている (図 1)。磁気秩序を抑えるパラメータとしては磁場、圧力、化学的組成などが用いられるのが一般

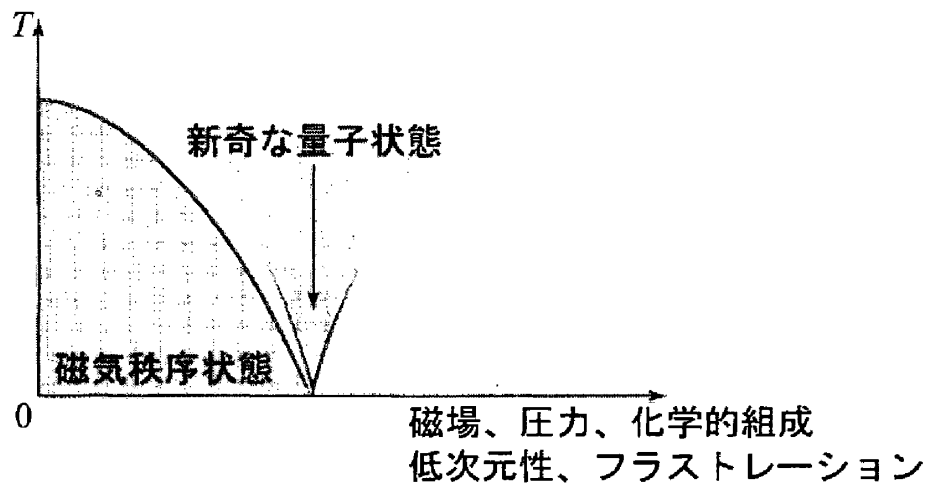


図 1 様々なパラメータによって磁気秩序が低温まで抑えられる様子を概念的に表した相図。

的である。そのほかに近年研究が発展してきたものとして、ひとつは低次元性が考えられる。実際に、一次元的にスピンを並べた反強磁性スピン鎖では低次元性における量子揺らぎの増大が秩序状態を抑えている [1]。このとき、一次元反強磁性スピン鎖は磁氣的秩序の無い朝永-Luttinger 液体になると言われている [2, 3]。近年注目を集めている磁気秩序を抑えるもう一つの要因として、格子の幾何学的条件が挙げられる。その中で最も端的な例が三角形を基調とした格子構造である。ひとつの三角形を考えたとき、お互いのスピンの向きを逆向きにしようとする反強磁性的な相互作用が働いていると、3つのスピンを全てがお互いに反対を向くように並べることは不可能であり (図 2)、図 2 の三角形の右下の二つのスピンの状態がエネルギー的に縮退してしまう。この結果、普通の磁性体の場合に Curie-Weiss 温度  $\theta_{\text{CW}}$  で起こるような秩序状態は低温まで抑えられてしまう [4]。このように、“幾何学的フラストレーション”を持つ磁性体では低温まで相互作用の競合のために低温相の高い縮退を引き起こし、非従来型の量子現象を引き起こす可能性がある [5, 6]。

二次元における幾何学的フラストレーション系のなかで最も構造的に簡単で盛んに研究されているものとして二次元三角格子反強磁性体が挙げられる [7]。この系では 1950 年に Ising 的な反強磁性相互作用を持ったスピンの幾何学的フラストレーションによる低温相の縮退により、絶対零度でも残留エントロピーを持つことが主張された [8, 9]。また、1973 年には P. W. Anderson に

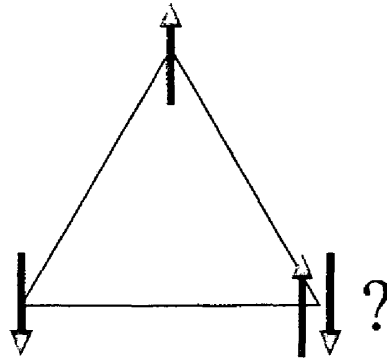


図 2 反強磁性的に相互作用する三角格子上的スピン。2つのスピン配置を決めてしまうと残りの1つのスピンの向きが決められず、エネルギーの縮退が生じる。

よって、低温でスピンが無秩序な液体のような状態になることが理論的に提案 [10, 11] され、以来現在まで、三角格子反強磁性体の基底状態を確認しようとさまざまな理論的、実験的研究がなされてきた。しかし現在では、最隣接スピン間の相互作用が主要な系では  $120^\circ$  構造 (図 3) を示す [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22] と広く信じられている。ところが最近の理論では最隣

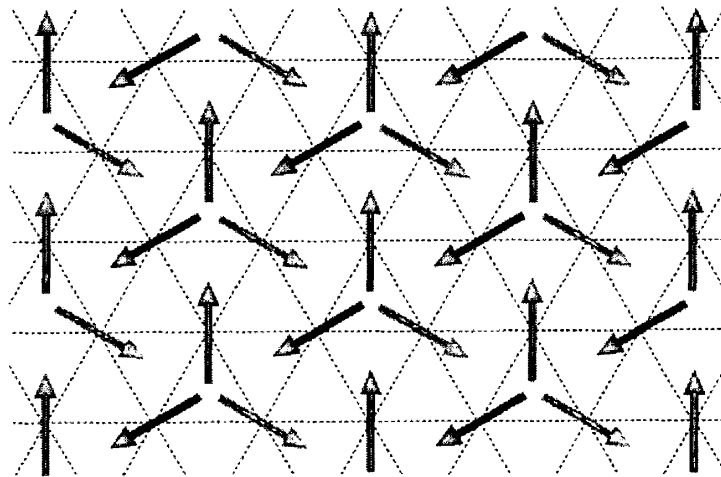


図 3 三角格子上的の  $120^\circ$  構造。反強磁性的に相互作用する最近接スピン間の角度が、エネルギーを最低にするように  $120^\circ$  になっている。

接を超えた相互作用、次近接相互作用 [23] や多体交換相互作用 [24, 25] がスピン液体状態に繋がる可能性も考えられている。

ここで、Anderson によって提案された三角格子上的の resonating valence bond (RVB) 状態について簡単に考えてみたい。三角形 1 個のハミルトニアンを  $h$  として、三角格子全体のハミルトニアンを  $\mathcal{H} = \sum_i h_i$  とする。スピンの番号 1, 2, 3 からなる 1 個の三角形を考えると、交換相互作用

を  $J$  として、

$$h_i = J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_1) \quad (1)$$

$$= \frac{J}{2}(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3)^2 - \frac{3J}{2}S^2 \quad (2)$$

と書ける。この式について  $\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 = 0$  のときエネルギーが最低になり、古典的近似では  $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$  が互いに  $120^\circ$  を向いた  $120^\circ$  構造が基底状態になることがわかる。このときスピン 1 個あたりのエネルギーは  $-\frac{3J}{2}S^2 = -\frac{3J}{8}$  である。 $S = \frac{1}{2}$  スピン系であれば  $|\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3| = \frac{1}{2}$  が  $h_i$  の基底状態を与えるが、この状態は四重縮退しており、その各々は 3 個のスピンの中の 2 個のスピンがシングレット対を作り、残る一つが自由な状態と考えることができる。このように考えると、三角形のかわりにボンドを単位として考えるほうが適当である。シングレット対 1 個のエネルギーは  $-\frac{3J}{4}$  であるから、全ての格子点がいずれかのボンドに属するようにシングレット対を格子状に敷き詰めると、スピン 1 個あたりのエネルギーは  $-\frac{3J}{4} \times \frac{1}{2} = -\frac{3J}{8}$  となり、基底状態のエネルギーは  $120^\circ$  構造のときと同じになる。しかし、この敷き詰め方は無数にあるので、基底状態をこれらの適当な線形結合  $\psi = \sum_{\alpha} C_{\alpha} \phi_{\alpha}$  にとれば、 $C_{\alpha}$  のコヒーレンスによりエネルギーを下げるができる。ここで  $\alpha$  は最近接シングレット対の配列を表す。Anderson は三角格子の基底状態ではこのような状態が実現していて、 $120^\circ$  構造の秩序は存在しないと主張した。最近接シングレット対だけの配列だけでなく遠く離れたスピン間のシングレット対も取り入れれば近似はさらによくなる。例えば、変分モンテカルロ計算の結果ではスピン 1 個あたりの基底エネルギーは  $-0.484J$  となる [26]。一般には次のような性質を持つ状態を RVB 状態と呼ぶようである。

1. 全体としてのスピンの総和は  $S = 0$  である。
2. いかなる長距離秩序も持たない
3. 全ての相関関数が短距離相関である。つまり、有限の相関距離を持つ。

最近 RVB 状態と同様な意味を持つ言葉として、スピン液体という言葉が使われている。スピン液体が正確にどういう状態を指すのか確たる定義は無いように思われるが、上記の 2. の性質に加えて、低温においても共鳴実験で検出できる内部磁場が発生していない状態の意味で使われているようである。

一方、二次元三角格子系における実験を見てみると、二等辺三角形を持った  $S = \frac{1}{2}$  の有機化合物  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> (図 4(a)) [27] やグラファイト上に吸着した核スピン  $\frac{1}{2}$  の <sup>3</sup>He の薄膜 (図 4(b)) [28] など、ごく少数の例がスピン液体状態として報告されている。このような状況では、スピンが格子上に局在した正確な三角格子を持つバルクの物質が未だ存在しないため、そのような物質は果たして磁氣的秩序状態を示さず、新奇な基底状態を持つのかという問題が残されている。

我々は正確な擬二次元三角格子を持った  $S = 1$  のバルクで絶縁体の NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> という物質を開発し、それについて磁化率、比熱、中性子回折の実験を行った [29]。Weiss 温度 80 K という強い反強磁性的相互作用を持つにもかかわらず、0.35 K まで磁氣的な長距離秩序は観測されず、極低温でもスピンは無秩序な状態に留まっていると考えられる。特に 10 K 以下では短距離相関を持った、ギャップの無い“スピン無秩序状態”に入っていることが判明した。ここで、NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> で実現

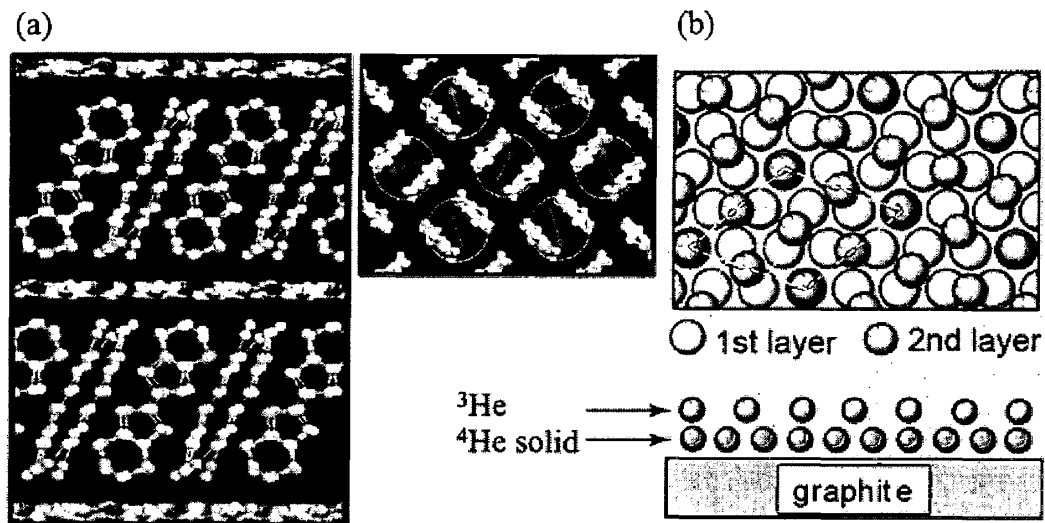


図4 (a)  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> の構造図。右側の図は ET 層が三角格子を組む様子を表している。(b) グラファイト上に吸着した He。2 層目の <sup>3</sup>He が三角格子を形成している。

している状態をスピン無秩序状態と呼んだのは、磁化率、比熱、中性子回折の結果では長距離秩序が確認できないが、最近得られた <sup>69,71</sup>Ga の NMR、NQR の結果から低温において内部磁場を伴った短距離相関が明らかになったためである [30]。NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の比熱の温度の二乗に比例する振る舞いと絶対零度での有限磁化率から二次元系のギャップの無いコヒーレントな線形分散の存在が示唆される。さらに、このような NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の新奇な基底状態の安定性を調べるため、Ni サイトにおける不純物効果について研究した [31]。その結果、NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> で見られるコヒーレンスは不純物に対して非常に敏感であることがわかった。一方で、非磁性不純物に対しても比熱の温度の二乗に比例した振る舞いは消えず、物理量の温度依存性が Weiss 温度だけで規格化できることから南部-Goldstone モードの存在が考えられる。磁氣的長距離秩序とバルクのスピンプリージングが存在しないことから、NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> において新奇な対称性の破れが存在する可能性が高い。この論文では NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> について得られた実験結果、不純物効果、NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> が示す新奇な基底状態を説明する理論候補について述べる。

## 1.2 擬二次元三角格子反強磁性体 NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> は Ni 原子が正確な三角格子を形成しており、図 5 のような層状構造を取る絶縁体である。対称性は六方晶の  $P\bar{3}m1$  に属している。この物質はもともと van der Waals ギャップで繋がった層状構造に対する興味から、化学の分野で 1986 年に発見された [32]。工学的には層状構造を持った半導体として、光センサーや光起電装置への応用から興味を持たれている。物性としては 15 K まで磁化が測定されたことがあり、常磁性的であると報告されている [33]。また近年、同構造を持つ FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> という物質とともに第一原理に基づいた平面波擬ポテンシャル法によってバンド計算が行われており、その結果によると NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> は金属になると主張されている [34]。しかし

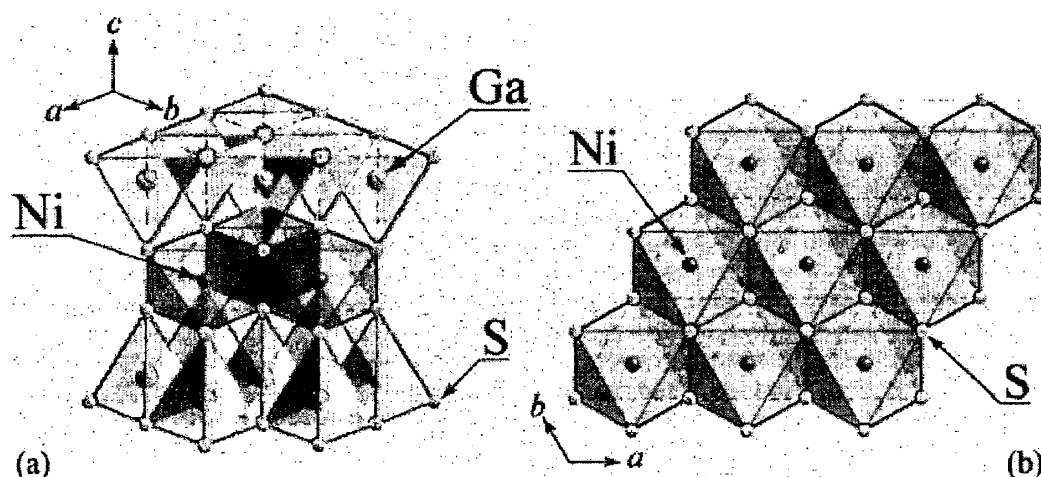


図5 (a)  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の結晶構造。三角格子を作る Ni 原子が磁性を担う。S 原子に囲まれた Ni 原子と Ga 原子は、それぞれ八面体と四面体を形成している。(b)  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  における  $\text{NiS}_2$  面を  $c$  軸方向に見た図。Ni 原子が正確な三角格子を形成していることがわかる。Ni 原子間は S 原子を介した超交換相互作用で結びついている。

実際には、 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  は電気伝導的に絶縁体である。 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の磁性は  $\text{Ni}^{2+}$  イオンが担っており、その電子配置は図6に示すように、Sに八面体配位で囲まれたNiの3d電子軌道が $e_g$ 軌道、 $t_{2g}$ 軌道に分裂し、それぞれ2つ、6つの電子が存在している。この電子配置では軌道の自由度は無く、

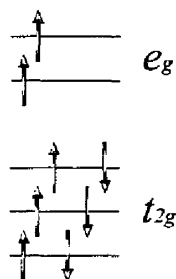


図6  $\text{Ni}^{2+};(3d)^8$  の電子配置。スピンは1で軌道の自由度が無い。

スピンは1となる。また、 $e_g$ 軌道がハーフフィリングであるため、バンドあたりの電子数が奇数でありながら、強い電子間クーロン相互作用によって3d電子が局在するモット絶縁体であると考えられる。 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$ の層間はvan der Waalsギャップで隔てられているため高い二次元性を有し(図7)、三角格子の $\text{NiS}_2$ 層は最近発見された超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [35]の $\text{CoO}_2$ 層と同じ構造を持っている。また、文献によると格子定数は $a = 0.36249(2) \text{ nm}$ 、 $c = 1.19956(5) \text{ nm}$ である[32]。



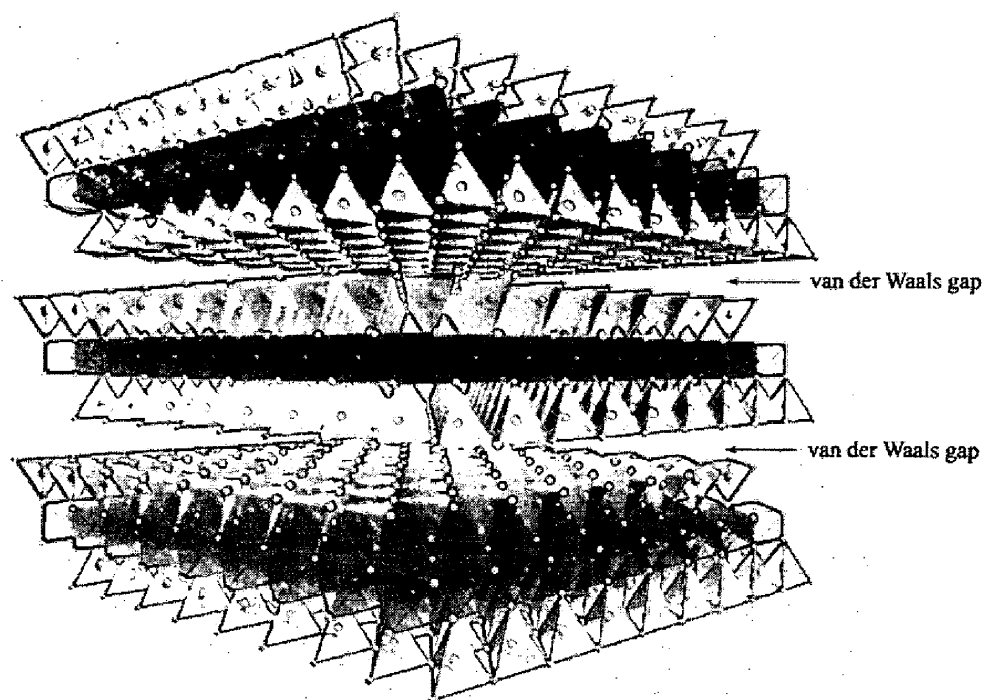


図7  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の層状構造。層間が van der Waals ギャップで隔てられているため、非常に高い二次元性を有する。

## 2 実験方法

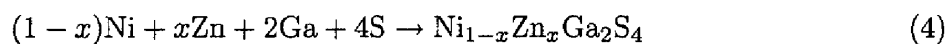
### 2.1 試料合成

試料を作成する際、原料は全て単体を用いた。表1に  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  とその不純物効果の試料を作る際に用いた原料を挙げる。

	Ni	Ga	S	Zn
企業	Sigma-Aldrich	Rare Metallic	Rare Metallic	Rare Metallic
純度	99.99 %	99.999 %	99.99 %	99.99 %
形状	powder, -100 mesh	shot	powder, -50 mesh	powder, -200 mesh
Lot No.	7440-02-0	40524-21	20927-40-09	10425-30

表1 試料合成の際に用いた原料の製造企業、純度、形状、Lot Number。

$\text{NiGa}_2\text{S}_4$  とその不純物効果に対して期待される化学式はそれぞれ次のとおりである。



参考にそれぞれの単体の融点と沸点を表 2 に示しておく。

	Ni	Ga	S	Zn
原子量	58.6934(2)	69.723(1)	32.065(5)	65.409(4)
融点 (°C)	1453	29.78	119.0	419.58
沸点 (°C)	2732	2403	444.674	907

表 2 試料合成の際に用いた原料の融点、沸点。

$\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の多結晶試料合成は固相反応法を用いて以下の手順で行う。

1. まず、それぞれの原料を秤量する。shot の Ga は室温付近で融解するため細かい秤量は困難である。そこで、ペンチを用いて Ga を切り分け、Ga のモル数を Ni と S を秤量する際の基準とする。このとき、クォーツチューブは 8 気圧までしか耐えられないため、沸点が 445 °C である S の量に注意する必要がある。全ての原料を秤量し終わったら粉混ぜをせずにクォーツチューブに直接入れる。
2. 原料が入ったクォーツチューブを、封じ切りがしやすいように上端から 2 cm 程度のところをガスバーナーを用いて 3 mm 程度になるまで細くしておく。クォーツチューブ内をポンプで約  $10^{-2}$  torr まで真空に引き、Ar ガスを封入し、また真空に引く。この操作を 3 回以上行い、最後に約  $10^{-2}$  torr まで真空に引いた状態で約 10 分待った後、封じ切る。
3. クォーツチューブを坩堝の中に入れ、立てた状態でマッフル炉に入れる。沸点以上での S の気化による爆発を防ぐため、400 °C で 3 時間反応させた後、900 °C で約 4 日間焼成する (図 8 の (a))。

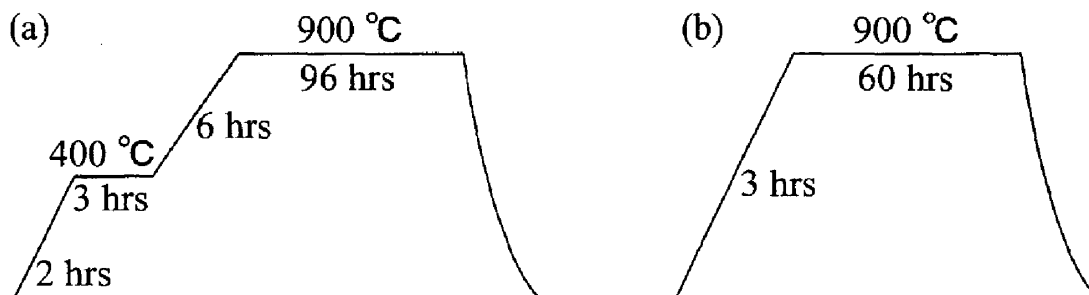


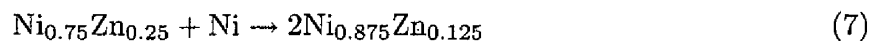
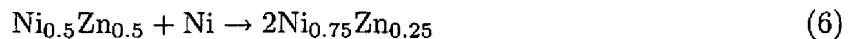
図 8  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の多結晶試料を合成する際のシーケンス。(a) のシーケンスの後、(b) のシーケンスを 2 回以上繰り返すことが望ましい。

4. 試料を瑪瑙乳鉢に入れ、不純物や水分の混入を避けるため乾燥窒素雰囲気中で 15 分から 30 分程度よく粉混ぜをする。その後、プレスジグを用いて直径 10 mm のペレット状にする。ペレットをクォーツチューブに入れ、先ほどと同じ手順で封じ切りをする。今回は S の単体が無いので 400 °C を経ず、900 °C まで 3 時間で上昇させて、2、3 日間焼成させる (図 8 の

(b))。

5. X 線回折による試料評価で単相化するまで 4. の作業を繰り返す。

今まで述べた手順は  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  についてのものであったが、不純物効果を調べるための試料を作成する場合には、上記に加えて次のようなことに注意する必要がある。Ni サイトを Zn で置換した試料を合成するとき、Zn がクラスターを形成せずに、Ni と均一に混ぜ合わされることが望ましい。そこで、常に乱雑さが最大値を取るように同じモル数の Ni 粉末と M 粉末の粉混ぜを繰り返していった。例えば、12.5 % の  $\text{Ni}_{0.875}\text{M}_{0.125}$  粉末が必要な場合、



のような手順を経て、目的の濃度に達するようにした。それ以外の手順は上記の  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の場合と同様である。

$\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の単結晶試料合成は化学輸送法を用いて以下の手順で行った。

1. 化学輸送法における輸送試料として、 $\text{I}_2$ (ヨウ素) と S を用いた。単相化した多結晶試料と秤量した輸送試料 ( $\text{I}_2$  または S) をクォーツチューブに入れ真空に封じ切る。
2. クォーツチューブを三均熱帯炉 (three zone furnace) に入れる。この炉は三領域での温度制御が可能な横型の管状炉である。このとき、焼成温度は低温側、高温側をそれぞれ、850 °C、925 °C に設定し、単相化した多結晶試料をそれぞれの高温部に位置するように置いた (図 9)。この状態を保ったまま一ヶ月以上待つ。

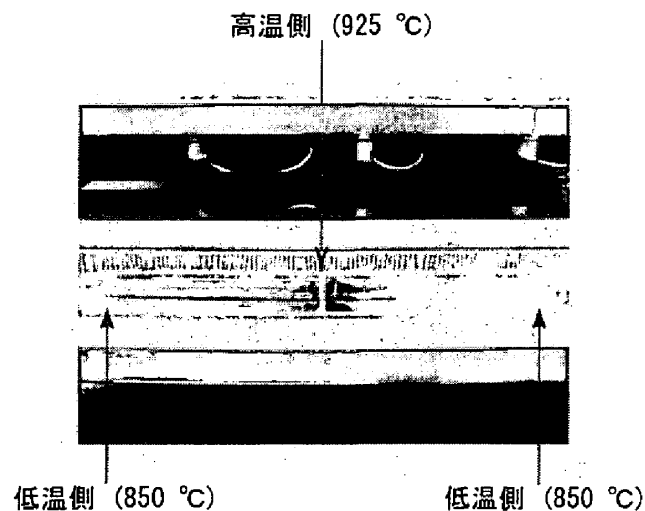


図 9  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の単結晶試料を合成する際に用いた三均熱帯炉の内部。

得られた  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の単結晶試料の写真を図 10 に示す。単結晶は六方晶を反映し六角形もしくは

は三角形の黒色をしていることがわかる。また、van der Waals ギャップによる層間結合のため容易に劈開する。

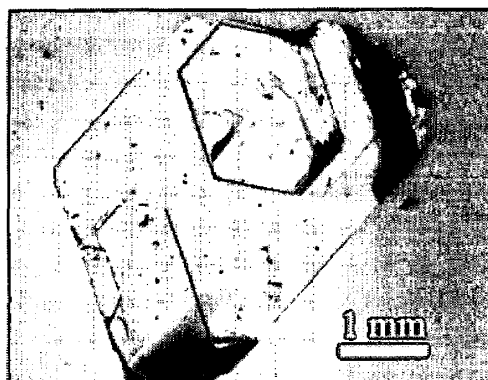


図 10 化学輸送法により得られた  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の単結晶試料。

## 2.2 X 線回折

X 線粉末回折は MAC (Material Analysis and Characterization) Science 社製、M03XHF<sup>22</sup> を用いていずれも室温で行った。線源としては波長 0.154056 nm の  $\text{CuK}\alpha$  線を用いている。測定の角度範囲は  $2\theta$  で  $3^\circ$  から  $80^\circ$  まで  $0.02^\circ$  の間隔で測定し、各測定点では 0.50 秒間測定を行っている。

## 2.3 磁化測定

1.8 K から 350 K までの静磁化測定を、Quantum Design 社製、MPMS (Magnetic Property Measurement System)-XL を用いて行った。冷却は  $^4\text{He}$  を真空ポンプで減圧することにより行う。印加できる磁場は最大  $\mu_0 H = 7 \text{ T}$  である。本装置は、磁化の検出に SQUID (Superconducting QUantum Interference Device 超伝導量子干渉計) を用いている。原理図を図 11 に示す。二次微分コイルは、上段、中段、下段からなり、中段は、上段と下段とは逆向きに二重にコイルが巻かれている。このキャンセリングシステムにより、超伝導磁石から印加された一定磁場がコイル内部に巻き込まれるのを、約 0.1 % の精度で防ぐことができる。試料は通常、ストロー (Dexie 社製) で固定された形で棒の先に取り付けられ、試料空間まで下ろされる。試料空間の外側に二次微分検出コイルがある。試料空間内部の雰囲気は  $^4\text{He}$  である。磁場を印加後にこの試料を下段のコイル側から上段のコイル側へ徐々に上昇させる。このとき、磁化された試料によるコイル内の磁束の変化を打ち消すように、外部フィードバックから電圧を与え、この電圧を SQUID を利用して読み取る。その際、上段、下段のコイルの向きと中段の 2 重コイルの向きが逆になっているので、中段で読み取る値は上段と下段での値のマイナス 2 倍となり、SQUID で読み取った上段と中段（または下段と中段）の電圧値の差から、磁化の絶対値を測定することができる。この作業は温度スイープ

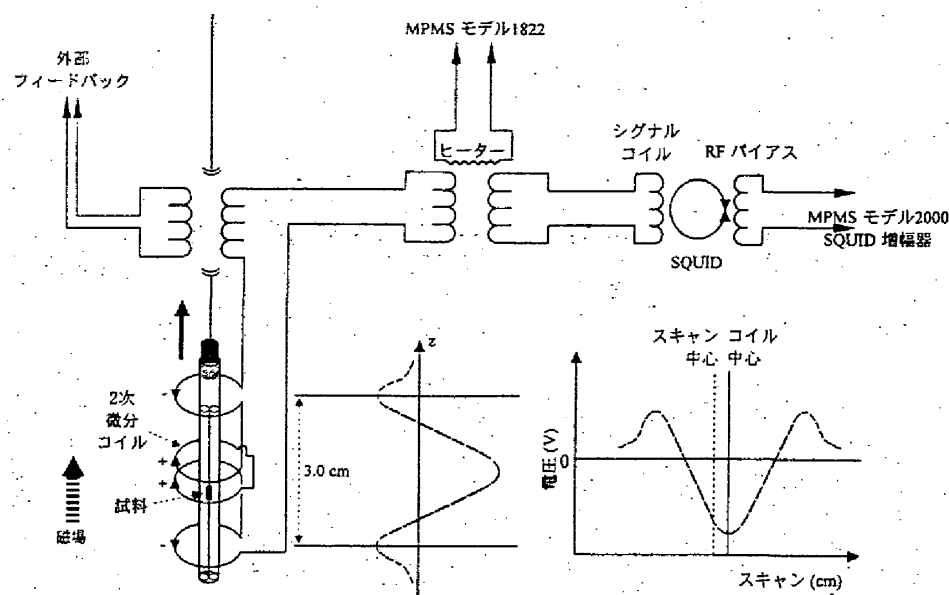


図 11 MPMS-XL の測定原理図。

も含めてプログラムにより自動的に行われる。

## 2.4 比熱測定

0.35 K から 220 K までの比熱測定を、Quantum Design 社製、PPMS (Physical Property Measurement System) Model 6000 を用いて行った。温度域により冷却方式、アデンダ (試料台) が異なる。具体的には、 $^3\text{He}$  を用いて 0.35 K から 40 K まで測定できる  $^3\text{He}$  パックと、1.8 K から 220 K まで測定できる  $^4\text{He}$  パックとがある。この比熱測定装置は熱緩和法によって比熱を測定している。また、最大 7 T まで水平磁場を印加可能である。

$^3\text{He}$  パックは原理上、0.35 K から 220 K までの測定を行うことができる。しかし、装置の性質上、高温部では装置全体の熱緩和に非常に時間がかかり、測定時間が  $^4\text{He}$  パックに比べて長くなってしまうので、実際には 0.35 K から 40 K 程度までで測定を行う。 $^3\text{He}$  パックのアデンダの概略図を図 12 に示す。冷却は 1.8 K より高温では  $^4\text{He}$  を真空ポンプで減圧することにより行い、それ以下の温度域では  $^3\text{He}$  を液化させて減圧することにより行う。ただし、0.45 K より高温では  $^3\text{He}$  気体を循環させるが、それ以下の温度域では  $^3\text{He}$  の供給を止めてポンプによる減圧で冷却するため、最低温付近で長時間測定することはできないことに注意する必要がある。

以下に測定方法について述べる。まず、アデンダのサファイア板部分に N グリース (Apiezon 社製) を少量塗り、サファイア板と N グリースの合計比熱をアデンダ比熱として測定する。この測定結果はアデンダ比熱のデータとしてコンピュータに保存される。次に、できるだけ薄く、平らにした試料 (0.5 mg、2 mm×2 mm×0.2 mm) を N グリースを塗ったサファイア板にのせ、接着面積がなるべく大きくなるように上から押して固定し、その比熱を全比熱として測定する。このとき、

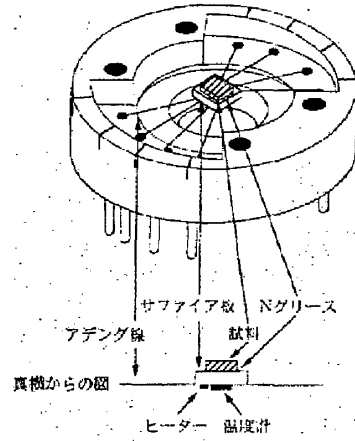


図12 <sup>3</sup>Heパック用のセル。サファイア (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 板の裏側にヒーターと温度計があり、温度計、ヒーターは4端子法で接続されている。これをPPMS Model 6000の試料空間にセットし、気体による熱交換がないように、ターボ分子ポンプを用いて、およそ10<sup>-5</sup> Torrの高真空下で測定を行う。

プログラムによりアデングの比熱はバックグラウンドとして全比熱から自動的に差し引かれ、試料の比熱が求まる。この作業は、温度スイープも含めてコンピュータのプログラムにより自動的に行われる。

<sup>4</sup>Heパックでは1.8 Kから220 Kまでの測定を行うことができる。冷却は全温度領域で<sup>4</sup>Heを真空ポンプで減圧することにより行う。アデングの構造は<sup>3</sup>Heパックのアデングと同様である。しかし、装置の取り付け箇所の配置上、試料の面は<sup>4</sup>Heパックでは水平に、<sup>3</sup>Heパックでは鉛直になってしまう。

このようにして、試料の定圧比熱  $C_P(T)$  を外部磁場0～7 T下で0.35 Kから220 Kまで熱緩和法を用いて測定した。比熱の格子の寄与  $C_L(T)$  を見積もるために同構造で非磁性物質のZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の比熱を測定し、Debyeの式[36]を用いてDebye温度  $\theta_D(T)$  を求めた。NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>のDebye温度を換算するため、

$$\theta_D \propto M_0^{-1/2} V_0^{-1/3} \quad (8)$$

という関係式に  $M_0$ 、X線回折から得られた  $V_0$  を代入した。ここで、 $M_0$ 、 $V_0$  はそれぞれモル質量、モル体積である。この関係からNiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>のDebye温度の換算式は次のようになる。

$$\theta_D(\text{NiGa}_2\text{S}_4) : \theta_D(\text{ZnIn}_2\text{S}_4) = \frac{1}{\sqrt{M}} \frac{1}{V^{1/3}} : \frac{1}{\sqrt{423.305}} \frac{1}{158.405^{1/3}} \quad (9)$$

$$\Rightarrow \theta_D(\text{NiGa}_2\text{S}_4) = \sqrt{\frac{423.305}{M}} \left( \frac{158.405}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \theta_D(\text{ZnIn}_2\text{S}_4) \quad (10)$$

参考に表3にNiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>とZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>[37]のモル質量とモル体積を記す。これを用いるとおよそ

$$\theta_D(\text{NiGa}_2\text{S}_4) = 1.1967 \theta_D(\text{ZnIn}_2\text{S}_4) \quad (11)$$

	NiGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
モル質量	326.3994	423.305
モル体積	136.5	158.405

表 3 NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> と ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>[37] のモル質量とモル体積。

となる。こうして得られた NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の Debye 温度からもう一度 Debye の式を用いて NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の格子比熱を見積もる。磁気比熱  $C_M(T)$  は全比熱  $C_P(T)$  と格子比熱  $C_L(T)$  の差

$$C_M(T) = C_P(T) - C_L(T) \quad (12)$$

で表される。

### 3 $S = 1$ 擬二次元三角格子反強磁性体 NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

ここからは、 $S = 1$  の擬二次元三角格子反強磁性体、NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> について得られた実験結果 [29] を基に様々な興味深い物性について述べていきたい。以下は不純物効果も含めて全て、多結晶試料の結果に基づいている。

#### 3.1 構造解析

X 線回折実験の結果と回折強度の理論計算を図 13 に比較する。実験結果では、NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の

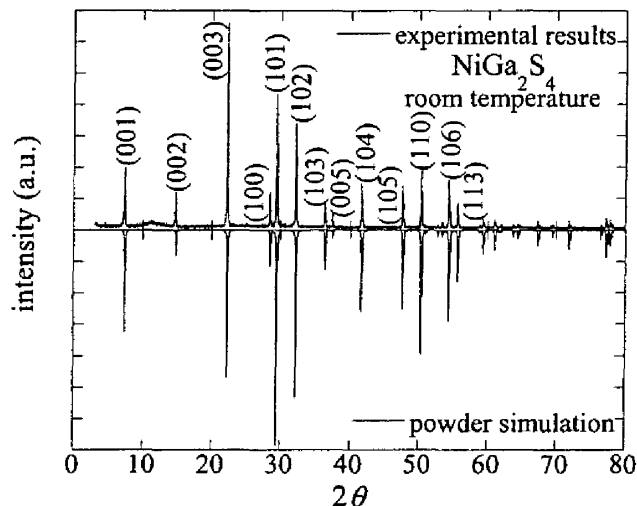


図 13 X 線粉末回折の結果と理論計算を比べる。実験結果は計算値に非常に整合している。

$P\bar{3}m1$  構造から期待される以外にピークは無く、不純物が存在していないことがわかる。また、理論計算とも非常に良く合致している。表 4 に示すミラー指数 ( $hkl$ ) を用いて格子定数精密化を行った。その結果、格子定数は

			(hkl)	実測値	計算値			
(001)	7.340	7.362	(105)	47.660	47.658	(008)	61.800	61.807
(002)	14.740	14.754	(110)	50.280	50.293	(203)	63.620	63.622
(003)	22.200	22.209	(112)	52.680	52.780	(115)	64.340	64.356
(100)	28.400	28.403	(007)	53.380	53.410	(204)	67.260	67.257
(101)	29.360	29.381	(106)	54.360	54.348	(108)	69.400	69.386
(102)	32.140	32.151	(113)	55.620	55.620	(205)	71.800	71.796
(103)	36.340	36.348	(200)	58.800	58.770	(117)	76.420	76.412
(005)	37.420	37.447	(201)	59.320	59.320	(206)	77.180	77.190
(104)	41.600	41.606	(202)	60.960	60.954	(109)	77.780	77.765

表 4 NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> に対する格子定数精密化に用いた (hkl) の一覧。また、そのときの  $2\theta$  の実測値と計算値も示す。

$$a = 0.362540 \text{ nm} \quad c = 1.199825 \text{ nm} \quad V = 0.13657160 \text{ nm}^3 \quad (13)$$

と求まり、文献値 [32]、

$$a = 0.36249(2) \text{ nm} \quad c = 1.19956(5) \text{ nm} \quad V = 0.13650 \text{ nm}^3 \quad (14)$$

とほぼ同じ値を示していることがわかる。格子定数精密化の際の理論計算の結果もともに表 4 に示す。

最近 R. T. Macaluso と J. Y. Chan による共同研究により、中性子を用いた構造解析から次のような結果が得られた (表 5)[38]。各原子の位置は文献 [32] によるデータをほとんど再現してい

原子	番号	$x$	$y$	$z$
Ni <sup>2+</sup>	1	0	0	0.5
Ga <sup>3+</sup>	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.211785
S <sup>2-</sup>	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.864928
S <sup>2-</sup>	2	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.392934

表 5 中性子による構造解析の結果 [38]。

る。また、格子定数は  $a = 0.36267 \text{ nm}$ 、 $c = 1.20017 \text{ nm}$  とされており、我々の X 線による結果と大差ない。

## 3.2 磁化過程

図 14 に外部磁場  $\mu_0 H = 7 \text{ T}$  のときの磁化率  $\chi(T) \equiv M(T) / \mu_0 H$  とその逆数の温度依存性を示す。低温においても Field Cooled (FC)、Zero Field Cooled (ZFC) の違いが表れる履歴現象は



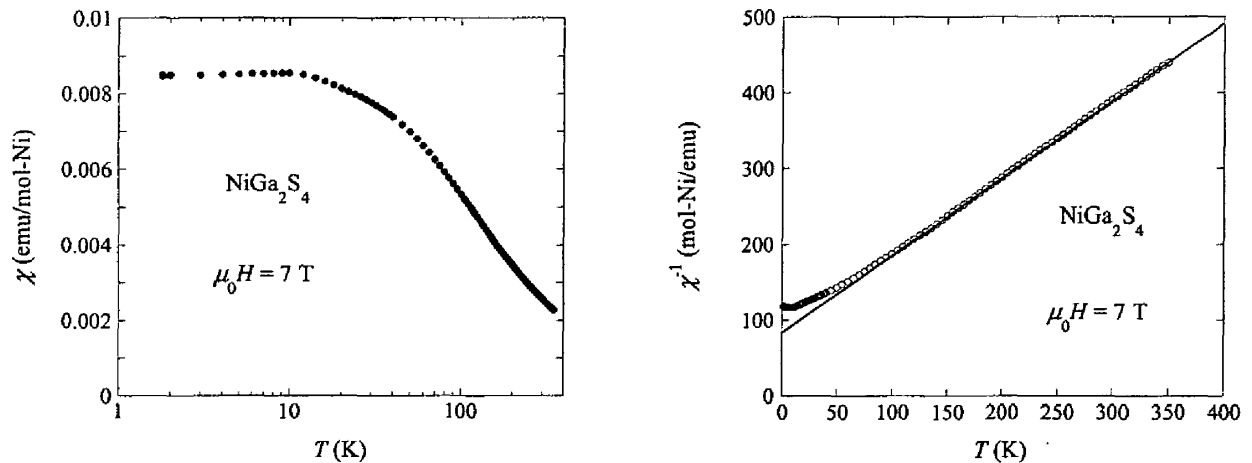


図 14 (a)  $\mu_0 H = 7$  T 下での磁化率の温度依存性。10 K 付近で最大値を取って折れ曲がり、絶対零度に向かって有限の値に留まろうとしていることがわかる。(b) 逆磁化率の温度依存性。150 K 以上は直線で示した Curie-Weiss の法則によく従っている。

見られず、150 K 以上は Curie-Weiss の法則  $\chi = C/(T - \theta_W)$  によく乗っていることがわかる。

Curie-Weiss フィッティングの結果、Weiss 温度  $\theta_W$  は  $-80(2)$  K、有効 Bohr 磁子は

$$C = \frac{N_A p_{\text{eff}}^2 \mu_B^2}{3k_B} \quad (15)$$

の関係から  $2.81(3) \mu_B$  と求められる。これは、 $p_{\text{eff}} = g^2 S(S+1)$  より  $S = 1$  を代入して期待される値、 $2.828 \mu_B$  に非常に近い。NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> では強い反強磁性的相互作用が存在するにもかかわらず、外部磁場 7 T の場合は最低温の 1.8 K まで磁気的な異常や履歴現象が見られない。細かく見ると磁化率は 10 K 付近で最大値を取って折れ曲がり、絶対零度に向かって有限の値に留まろうとしていることがわかる。このことから NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> はスピンギャップを持たないと言える。

外部磁場が 7 T のときは低温まで磁化率に何の異常も見当たらないが、それよりも低磁場では低温で ZFC と FC の間の履歴が見られる (図 15)。特に磁場が最小の 0.01 T 下で、履歴が現れ始める温度をフリージング温度  $T_f$  (K) と定義する。NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> では  $T_f = 8.5$  K である。ここで特筆すべきことは、0.01 T 下での磁化率の履歴現象が非常に小さく、最低温の 1.8 K における ZFC と FC との差が全体の磁化率のたった 5 % しかないということである。一般に幾何学的フラストレーションを持った磁性体は不純物に非常に敏感であり、微少量の不純物であってもバルクでスピングラス的な振る舞いを起こしうるといことが現在までの研究からわかっている。しかし NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> では ZFC と FC の分岐の小ささから、これらの先行研究の結果とは明らかに異なっており、以下のような理由をもって、低温での微少なスピンフリージング現象はバルクに非本質的な効果であると言える。

1. S を 5 % 余分に加えた NiGa<sub>2</sub>S<sub>4.2</sub> という試料では、図 16 に示すように磁化率の履歴が NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> に比べてはるかに大きくなる。また、後に見るように、NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> では低温で比熱が温度の二乗に比例した振る舞いを見せるが、この NiGa<sub>2</sub>S<sub>4.2</sub> の  $C_M/T$  は  $T \rightarrow 0$  K で有限の残留値を持つ。これは NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の不純物に対する敏感な性質を如実に表している。比

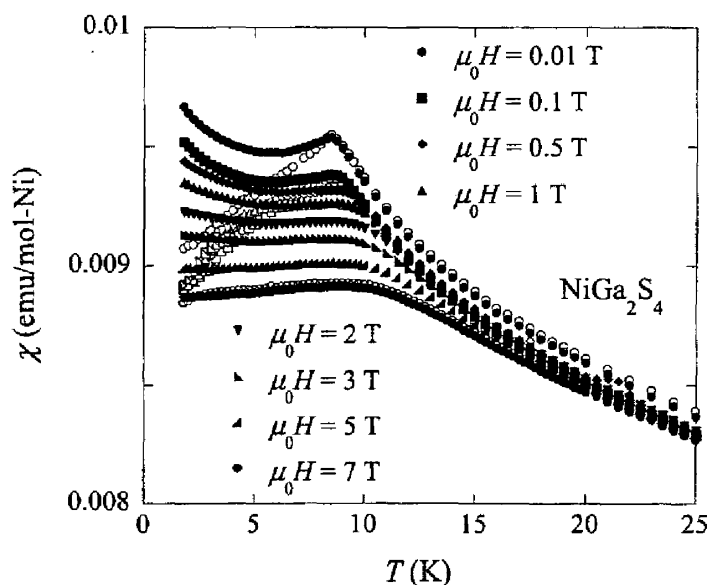


図 15 様々な磁場のもとでの  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の磁化率の温度依存性。白抜きの点が ZFC、塗りつぶした点が FC でのデータを表す。

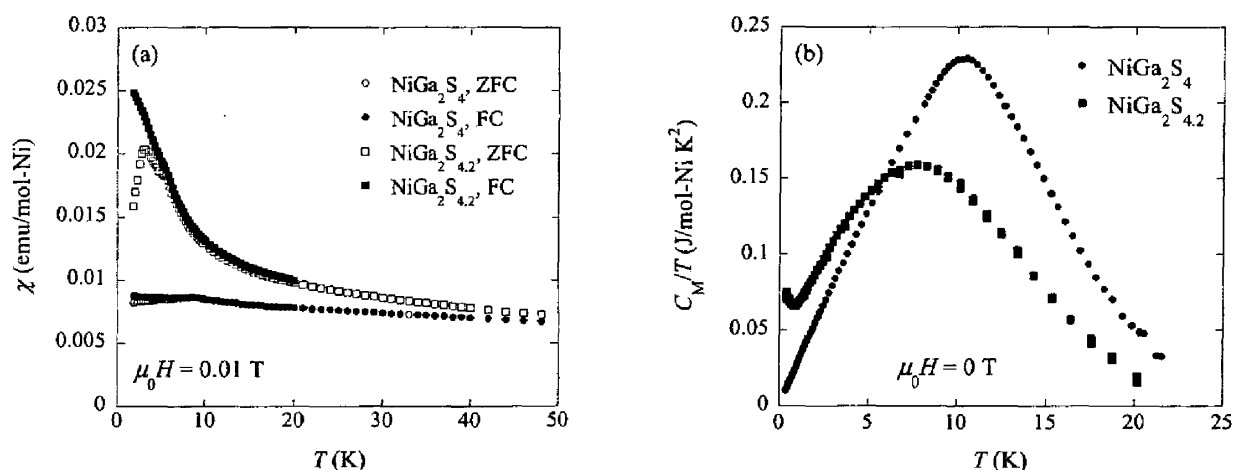


図 16  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$ 、 $\text{NiGa}_2\text{S}_{4.2}$  の (a) 磁化率の温度依存性と (b) 磁気比熱の温度依存性。

熱の温度の一乗に比例した振る舞いは従来型のスピングラスに見られる典型的な現象であり、 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  では 5 % 程度の不純物でスピングラス状態を誘起できることがわかる。

- 外部磁場を 7 T までかけると磁化率の履歴は完全に消し去ることが出来る。磁化率の履歴を引き起こす不純物スピンを外部磁場 0.01 T と 7 T の差で見積もると、Curie-Weiss 則に従い、濃度として全 Ni の約 300 ppm であると計算できる。ここで、この 300 ppm という濃度について、図 17 のような多結晶試料の中に存在する微少な単結晶を考え、その端のスピンが自由に振る舞い、低温でスピNFLリージングを引き起こしていると仮定する。この三角形の一边に存在する  $S = 1$ 、Ni スピンの数を  $N$  とおくと、全スピンに対する端スピン

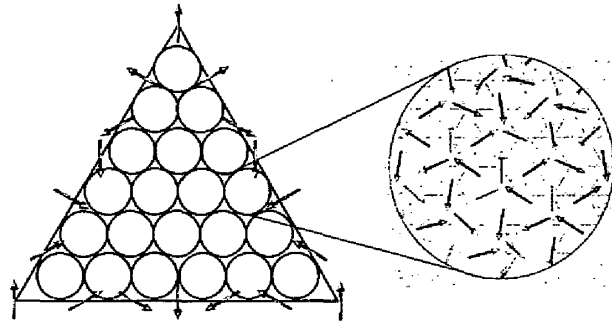


図 17 多結晶中の微少な単結晶体。端スピンの低温での磁化率の履歴を引き起こしていると仮定する。三角形の中の円は後に議論するモーメントフリークラスターを表している。

の割合は面積に対する三辺の長さの比なので、

$$\frac{3N}{N\frac{\sqrt{3}N}{2}} = \frac{\sqrt{3}}{N} \quad (16)$$

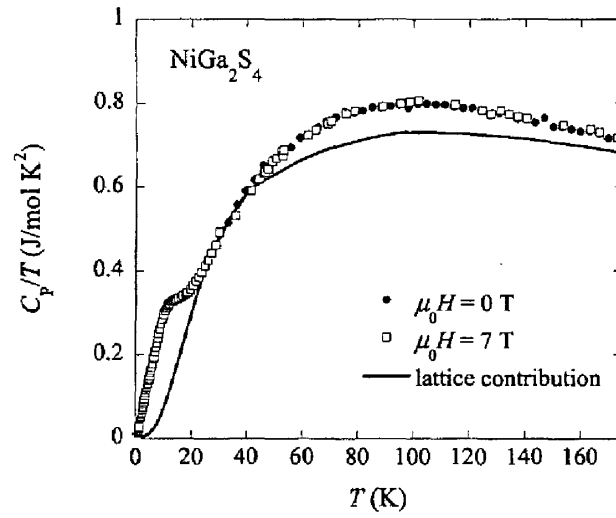
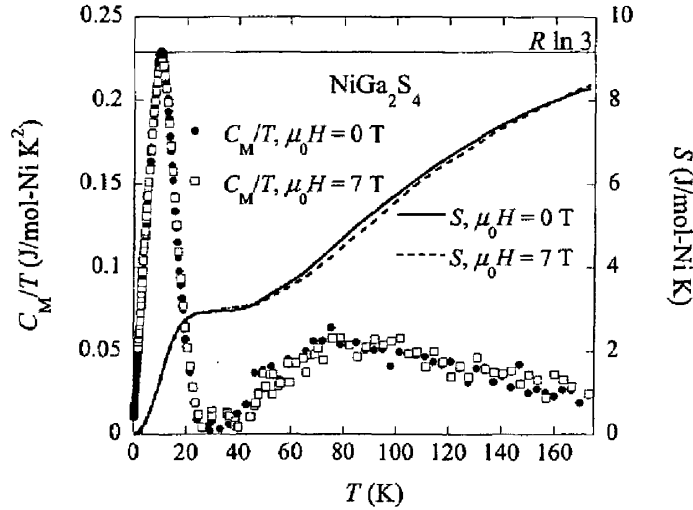
となる。これが約 300 ppm であるという関係から、 $N \sim 600$  と求まる。格子定数を考えることによって、この仮定での微少な単結晶体の一辺がおおよそ  $2 \mu\text{m}$  と見積もれる。これは我々の多結晶体の試料の大きさが  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  であることに整合している。

このように、低温での微少なスピンスピンフリージング現象はバルクに非本質的な効果である可能性が高い。 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  ではバルクスピンスピンがスピンスピンフリージングを担っていないことが重要であり、これは次の節で議論する比熱の結果とも整合している。

### 3.3 二次元におけるギャップの無い線形分散の存在

0.35 K から 175 K までの  $\mu_0 H = 0 \text{ T}$ 、7 T 下での比熱  $C_P(T)$  の結果からも通常の相転移で期待される飛び等の異常は見られない (図 18)。磁化率の結果と合わせても  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  において磁気的長距離秩序は起こらず、低温においてもスピンは尚無秩序な状態にある可能性が高い。特に、スピンスピンが担う比熱の寄与を調べるため、全比熱から  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  と同じ構造を持つ、非磁性の  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  から見積もった格子の寄与を差し引き、図 19 に磁気比熱  $C_M(T)$  をプロットした。磁気比熱は、2つのピークを持った振る舞いを示している。ひとつは Weiss 温度の絶対値付近 (80 K) を中心として比較的ブロードなピークであり、この温度より低温では、温度が下がるにつれて相関が発達し始め、磁化率は Curie-Weiss 則よりずれ始める。もうひとつの低温側のピークは 10 K 付近を中心としており、この温度で 7 T での磁化率は折れ曲がりを出す。図 19 に示すように、エントロピー  $S$  は高温で  $R \ln 3$  に向かって飽和する前にこの値のおよそ 3 分の 1 のところで平坦域を持つ。これは幾何学的フラストレーションにより、通常  $T \sim |\theta_W|$  程度で失う磁気的自由度が低温まで残ることにより、高い縮重度を持った低温状態が実現していることを示している。類似性を持つものとしては、スピン  $\frac{1}{2}$  の Kagomé 格子反強磁性体における数値計算 [39] が挙げられる。

図 20 のように低温で比熱はべき乗則に乗って減少する。0.35 K から 4 K までのデータを


 図 18 NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の  $\mu_0 H = 0$  T、7 T 下での全比熱  $C_p$  の温度依存性。

 図 19 NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の  $\mu_0 H = 0$  T、7 T 下での磁気比熱とエントロピーの温度依存性。

$C_M = AT^\alpha$  でフィットすると指数  $\alpha$  は 2.001(5) となる。ここで比較すべきこととして、一般に  $d$  次元の磁性体が強磁性または反強磁性秩序に入った場合、それより低温では比熱は温度に対して

$$C \sim T^{\frac{d}{\nu}} \quad (17)$$

に従うということがある [4]。ここで、 $\nu = 1$  が反強磁性に、 $\nu = 2$  が強磁性にそれぞれ対応している。この物質の場合は結晶構造と後に議論するスピン相関の二次元性から  $d = 2$  と考えられる。また、Weiss 温度の符号から相互作用は反強磁性的で  $\nu = 1$  である。これより、NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> では長距離秩序が存在しないに関わらず、二次元の反強磁性的に秩序化した磁性体から期待される比熱の振る舞いをしていることがわかる。磁化率、比熱、中性子回折では検出できない新奇な秩序状態を内在している可能性がある。また、このような温度領域の一桁以上続く比熱の振る舞いは、二次元

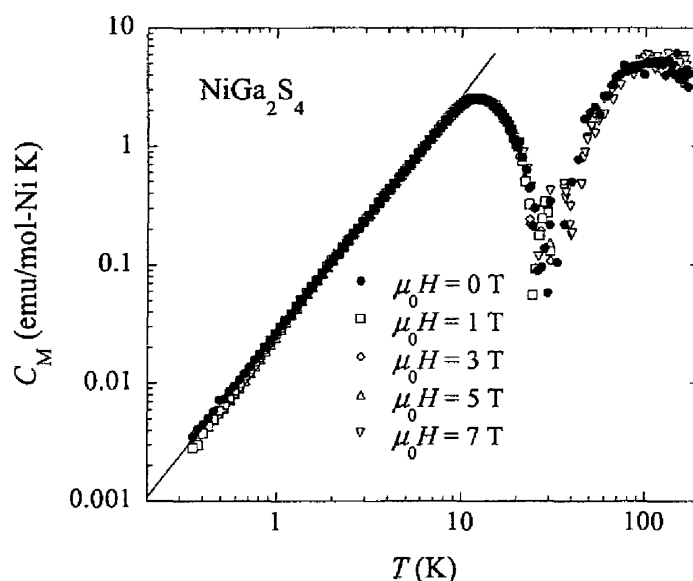


図 20  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の低温での磁気比熱。10 K 以下ではきれいに  $T^2$  に乗っている。また、外部磁場に対して全く変化を受けない。

におけるギャップの無い線形分散の存在を示していると言い換えることもできる。“ギャップの無い”ということは磁化率が極低温でも有限の値に留まるという実験結果とも整合している。もし低温での磁気比熱のピークが、この温度を転移温度に持つ反強磁性秩序から由来しているものだとすれば、

$$\frac{k_B T_{\text{peak}}}{g\mu_B} \sim 7 \text{ T} \quad (18)$$

程度の外部磁場で抑えられるはずである。しかし図 20 からわかるように、比熱が 7 T まで全く影響を受けないことから、低温での磁気比熱のピークは一樣磁場にカップルしない短距離相関を反映していると考えらるべきである [40]。この短距離相関が及ぶ範囲内では合計のスピンがゼロになっているはずであり、 $C_M \sim T^2$  で表される線形分散励起はこのようなモーメントの無いスピンのクラスター（以下、モーメントフリークラスターと呼ぶ）によると言える。同様に、もうひとつの比熱のピーク ( $T \sim |\theta_W|$ ) については、この温度以下で磁化率が高温域から予想される Curie-Weiss 則からのずれを同時に伴っており（図 14(b)）、インコヒーレントなモーメントフリークラスターの形成の結果であると考えられる。このような短距離相関を持ったモーメントフリークラスターについては次節で議論する。類似性を持った熱力学的性質は Kagomé 格子の  $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$  [41, 40] や重水素ジャロサイト  $(\text{D}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OD})_6$  [42] でも報告されている。

次節で見るが、中性子回折から 2 スピン間のスピン相関長は  $\xi = 2.5(3) \text{ nm}$  と非常に小さいことがわかっており、これがモーメントフリークラスターに対応すると考えられる。ところが、比熱に対する解析からはもっと長い低エネルギー励起のコヒーレンス長が得られる。絶対零度で熱励起のコヒーレントな伝播距離を  $L_0$  とすると、何らかの線形分散を持つ二次元の“秩序状態”にある反

強磁性体の比熱は  $\hbar D/L_0 k_B \ll T \ll |\theta_W|$  の領域で

$$\frac{C_M}{R} = -\frac{\sqrt{3}\pi}{2} \left(\frac{a}{L_0}\right)^2 + \frac{3\sqrt{3}\zeta(3)}{2\pi} \left(\frac{ak_B T}{\hbar D}\right)^2 \quad (19)$$

に従う [29, 43]。ここで、 $a$  は格子定数、 $D$  はスピン波の剛性定数である。比熱のデータに対するフィッティングから  $L_0 \sim 130$  nm と求まる。明らかにこの値は中性子回折から求まった 2 スピン間相関長  $\xi = 2.5(3)$  nm よりはるかに大きく、このコヒーレントな低エネルギー状態が NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> のバルクの効果であることが考えられる。また、先に議論した高い縮重度を持った低温状態の存在は、20 K 付近のエントロピーの平坦域だけでなく、スピン波剛性定数  $D$  にも表れている。Weiss 温度近傍で秩序状態に転移する一般の磁性体の場合、 $D$  は

$$D_0^2 \sim \frac{3\sqrt{3}\zeta(3)}{4\pi} \left(\frac{ak_B|\theta_W|}{\hbar}\right)^2 \frac{1}{\ln(2S+1)} \quad (20)$$

と期待される。NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の場合、実験から求まる  $D$  は 850 m/s で、理論予測の  $D_0 \sim 3000$  m/s より 3 分の 1 程度に抑えられている。これは、幾何学的フラストレーションによるスピン波のソフト化を示し、低温での磁気的自由度の増大を意味している。

### 3.4 短距離相関を持ったインコメンシュレートなスピン配列

低温でのスピンの空間的、時間的挙動を調べるために、中性子弾性散乱実験 [44] が共同研究として Johns Hopkins 大学の Collin Broholm、Christopher Stock、Seth Jonas により行われた。ここでは、彼らによって得られた実験結果について簡単に触れたい。図 21 は  $T = 1.5$  K と 15 K における弾性散乱の結果の差を表している。中性子回折において、どの波数でも幅が実験精度で決まるような回折強度の発散的ピークが見られないため、NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> における磁気的長距離秩序が存在しないと言える。また、散乱波長  $Q \rightarrow 0$  で信号が漸近的に零に近づくことがモーメントフリークラスターにおける相関状態を特徴付けている。三角格子上の最近接間が反強磁性的に相互作用する古典スピン系では一般に  $120^\circ$  構造が成り立つと信じられていることはすでに述べたが、そのときの波数は  $\mathbf{q} = (\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$  である。ところが NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> では図 21 からわかるように  $Q_M = 5.7(1)$  nm<sup>-1</sup>  $\approx 2\pi/3a = 5.779$  nm<sup>-1</sup> に最大のピークを持ち、これは  $\mathbf{q} = (\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, 0)$  に対応している。これから隣接するスピン間の角度は、正確には  $0.158 \times 360^\circ = 56.88^\circ$  と求まる。即ち、波数は正確には  $\mathbf{q} = (0.158, 0.158, 0)$  の値をとり、この結果を反映させたスピン配列の模式図が図 22 である。

このような結果をさらに理解するために、擬二次元磁性体の磁気散乱の球平均

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} = & r_0^2 \left| \frac{g}{2} F(Q) \right|^2 N \sum_{\tau} \left( |m_q|^2 - |\hat{Q} \cdot m_q|^2 \right) \\ & \times [1 + 2\alpha \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{c})] \frac{A^* \kappa^2 / \pi}{\left[ (\mathbf{Q} - \tau \pm \mathbf{q})^2 + \kappa^2 \right]^2} \end{aligned} \quad (21)$$

と比較してみる。ここで、 $\sigma$  は散乱断面積、 $\Omega$  は立体角、 $r_0$  は電子の半径 ( $= 5.4 \times 10^{-15}$  m)、 $F$  は Ni<sup>2+</sup> に対する磁気的形状因子、 $N$  は磁気イオンの総数、 $A^*$  はブルリアンゾーンの面積であり、

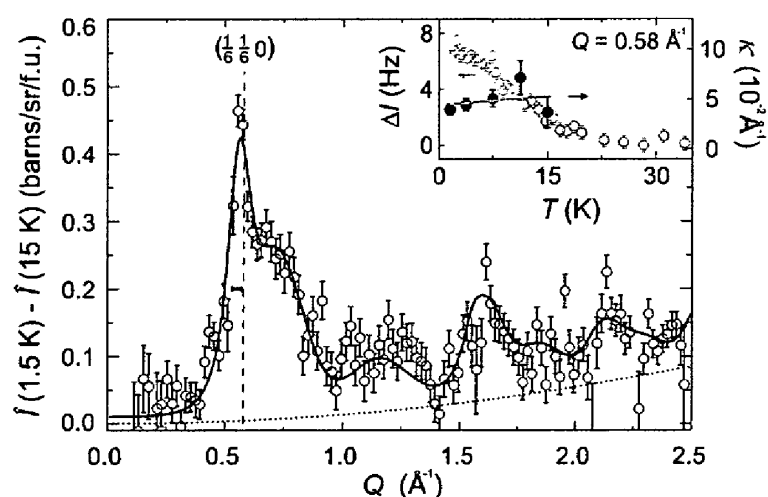


図 21  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  における粉末弾性散乱の  $T = 1.5 \text{ K}$  と  $15 \text{ K}$  の差の波数依存性。図中の実線は擬二次元系で図 22 のようなスピン配置を取ったときの理論計算値である。ピークにある水平棒は分解能を表している。挿入図の白抜きの点は波数  $Q = 5.8 \text{ nm}^{-1}$  における弾性散乱の差  $\Delta(I) = I(T) - I(50 \text{ K})$  をプロットしたものである。塗りつぶした点は  $\Delta(I)$  から導かれた相関距離の逆数  $\kappa (\equiv \xi^{-1})$  の温度依存性を表している。

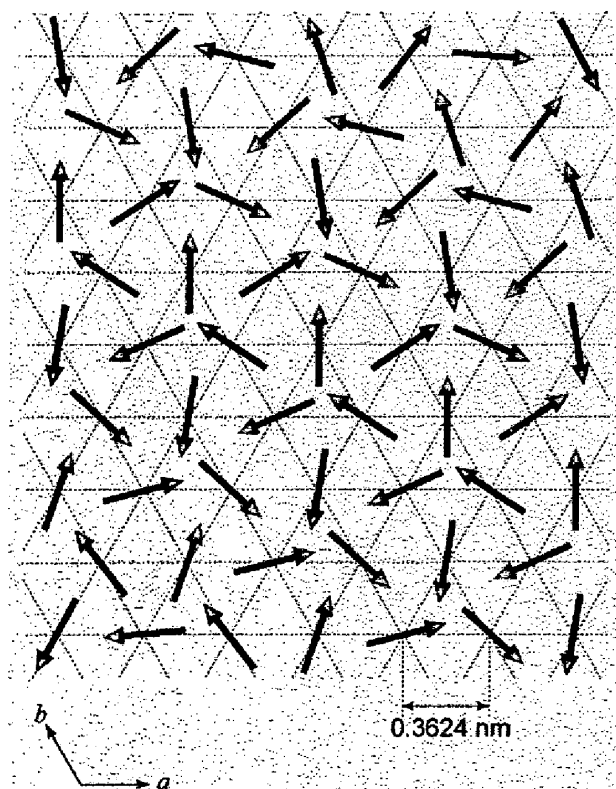


図 22 中性子回折で明らかになった  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  のスピン配列。インコメンシュレートなスピン配置になっており、最近接スピン間の角度は  $56.88^\circ$  である。約  $60^\circ$  であると考え、三次近接スピン間で  $120^\circ$  構造を持ち、4 つの副格子に分かれていると見る事ができる。

和は二次元の逆格子ベクトル  $\tau$  にわたって取る。また、上式において  $\kappa$  は二次元の相関距離の逆数であり、 $\alpha = \langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_{\pm c} \rangle \langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_0 \rangle^{-1}$  は面間の最近接相関を表している。 $\mathbf{q}$  が  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$  と異なるとき、三つの対称性に関連した波数の領域が存在する。図 21 の実線は  $\eta = 0.158(1)$  としたときの  $\mathbf{q} = (\eta, \eta, 0)$  に対応しており、 $\mathbf{m}_q = \hat{x}m_{qx} + i\hat{y}m_{qy} + \hat{z}m_{qz}$  で  $m_{qx} = 0.31(3)$ 、 $m_{qy} = 0.43(4)$ 、 $m_{qz} = 0.0(1)$  となっている。ここで、 $\hat{z}$  は  $c$  軸に平行であり、 $\hat{x}$  と  $\hat{y}$  はそれぞれ  $\mathbf{q}$  に平行、垂直である。一格子点におけるスピンの期待値  $\mathbf{r}$  は

$$\langle \mathbf{S}_r \rangle = \mathbf{m}_q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{m}_q^* e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (22)$$

で与えられるので、スピンの時間、格子点平均は

$$|\langle S \rangle| = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_r \langle \mathbf{S}_r \rangle^2} = \sqrt{2|\mathbf{m}_q|} = 0.75(8) \quad (23)$$

となり、幾何学的フラストレーションと低次元性による量子効果のため  $S = 1$  から 25 % 程度スピンが縮んでいることがわかる。面内の相関長は  $\xi = \kappa^{-1} = 2.5(3)$  nm であり、これは一つの三角格子の約 7 倍に対応し、先に議論した多結晶体の粒形のおよそ  $2.5 \times 10^{-4}$  倍である。面間の相互作用は最近接層間に限られており、 $\alpha = 0.25(5)$  から非常に弱く強磁性的に相互作用していることがわかる。

回折実験から得られたインコメンシユレートな短距離スピン相関についてはそれを説明するものとして様々な説明が考えられる。もしも三次近接反強磁性的相互作用  $J_3$  が主要であれば、平均場の議論において  $\mathbf{q} = (\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, 0)$  と  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$  は縮退する (図 23)。最近接相互作用  $J_1$  が強磁性的で

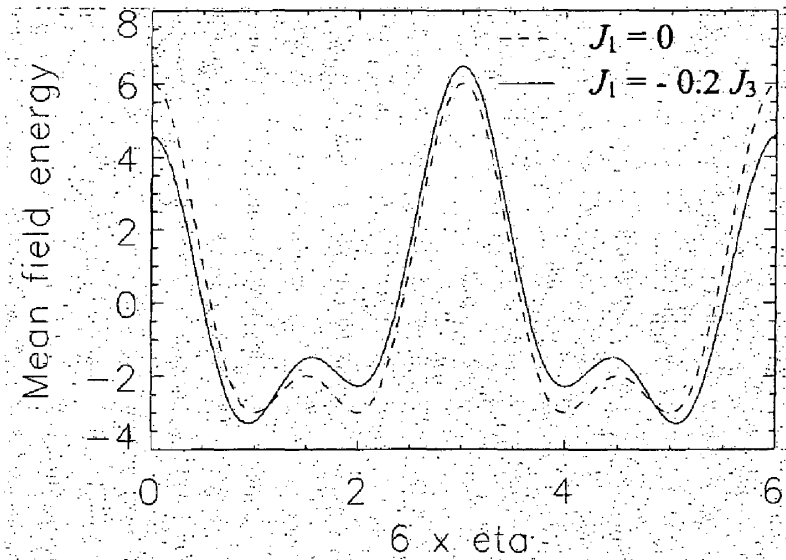


図 23 最近接相互作用  $J_1$ 、三次近接相互作用  $J_3$  を考えたときの平均場計算によるエネルギーの波数依存性 [45]。

あれば、 $(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, 0)$  が選ばれるはずである。 $\eta = 0.158(1)$  という実験結果から平均場理論の範囲で



は  $\frac{J_1}{J_3} = -0.2(1)$  と計算できる。図 24 に示すように、最近接の Ni-S-Ni の超交換相互作用の経路は  $96.9^\circ$  と  $90^\circ$  に近く、金森-Goodenough の規則から強磁性的な可能性がある。それに比べて三

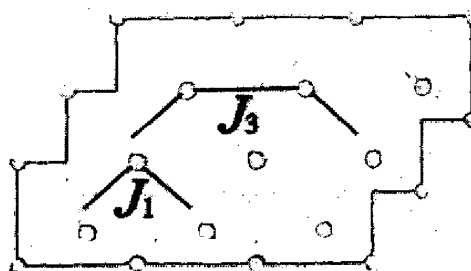


図 24  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  における最近接相互作用  $J_1$  と三次近接相互作用  $J_3$  の超交換相互作用の経路。

次近接は Ni-S-S-Ni と経路で結ばれており、こちらの方が  $138.5^\circ$  と最近接よりは  $180^\circ$  に近い。また、 $\text{NiS}_2$  層が金属絶縁体転移に近ければ、多体交換相互作用によってこのようなスピン構造が安定化される可能性もある。

### 3.5 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$ についてのまとめ

正確な二次元三角格子上に低スピン ( $S \leq 1$ ) を持つ初めてのバルクの磁性体である  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  について、様々な実験結果を基にその興味深い物性について述べてきた。 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  では、80 K 程度の反強磁性的相互作用にも関わらず、磁化率、比熱、中性子回折から磁氣的長距離秩序状態を示していないことが明らかになった。そのかわりに、10 K 以下では、ギャップの無い線形分散を持ったスピン無秩序状態に入っていると考えられる。磁氣的長距離秩序状態が存在しないにも関わらず、低温比熱は秩序化した二次元反強磁性体に期待される温度の二乗に比例した振る舞いを示すという一見奇妙な物性が存在する。このことから、 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  は磁化率、比熱、中性子回折では検出できていない新奇な秩序状態を内在する可能性も考えられる。中性子回折では短距離相関を持った、インコメンシュレートなスピン配列が示唆される。面間の相互作用は 2.5 nm 程度の短距離相関を持った面内の相互作用に比べて非常に小さく、 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  が磁気相関も結晶構造から期待されるような非常に高い二次元性を有していることを表している。

## 4 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$ における非磁性不純物効果

$\text{NiGa}_2\text{S}_4$  では磁氣的な長距離秩序が磁化率、比熱、中性子回折から確認できないにも関わらず、低温比熱は秩序化した二次元反強磁性体に期待される温度の二乗に比例した振る舞いを示すことがわかった。このような新奇な状態の機構を解明し、そのコヒーレントなギャップの無い線形分散が不純物にどの程度安定かを調べるために、Ni サイトを Zn で置換した非磁性不純物効果について調べた。

## 4.1 Zn 置換系の磁化と比熱

以下、非磁性不純物効果を調べる際に用いた試料の組成式を  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$  と表すことにする。エンドメンバーの  $\text{ZnGa}_2\text{S}_4$  (図 25) [46] は対称性が  $I\bar{4}$  であり、 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  と構造が異なるため、Zn の置換量を増やしていくとどこかで構造相転移を起こすはずである。実際、10 モル % の間隔

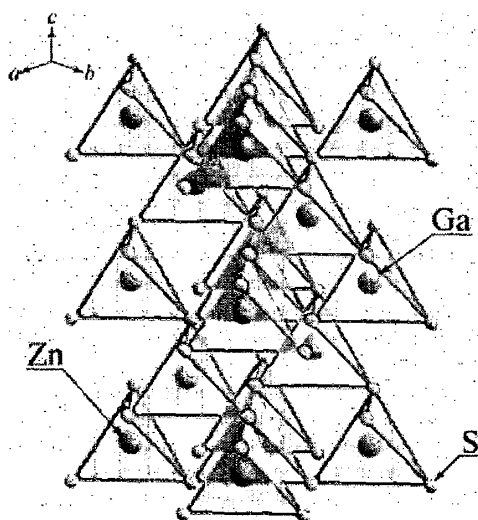
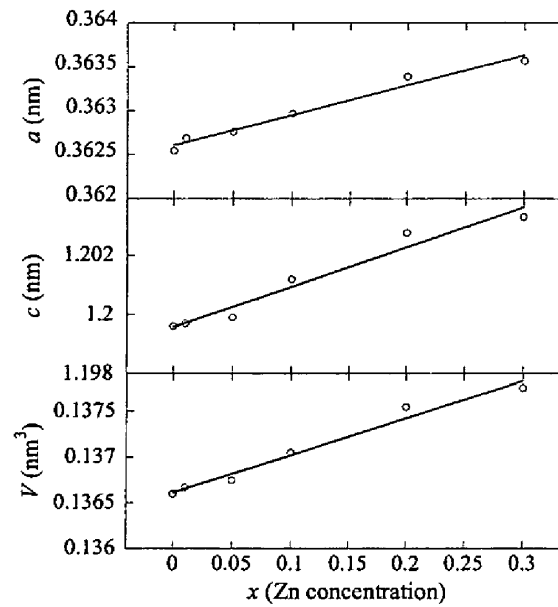
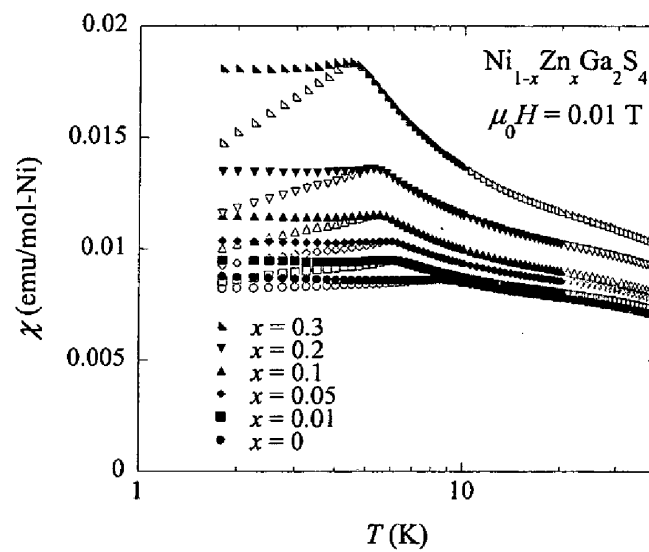


図 25  $\text{ZnGa}_2\text{S}_4$  の構造 [46]。対称性は  $I\bar{4}$  である。

で試料を作成したところ 40 % を越えたところから、 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  以外の不純物ピークが出始める。また、 $\text{Ni}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  のイオン半径を比べると、 $\text{Ni}^{2+}$ : 0.0690 nm、 $\text{Zn}^{2+}$ : 0.0740 nm であり [47]、Zn の置換量に比例して格子定数が増大していることがわかる (図 26)。以上のことより、30 % の Zn 置換までは  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の  $P\bar{3}m1$  の構造を保つことがわかったので、以下この範囲での測定結果を議論する。

$\mu_0 H = 0.01$  T での磁化率の温度依存性を図 27 に示す。全ての濃度でフリージング温度  $T_f$  以下では FC と ZFC の間に分岐が見られる。各濃度における  $T_f$  の変化を図 28(a) に示す。 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  ( $x = 0$ ) については前章で議論したように、スピンのフリージングはバルクではなく、表面も含めた多結晶試料の不完全性から来る 300 ppm 程度の自由に振る舞うスピンが担っているとして説明できた。一方、Zn を置換すると  $T = 1.8$  K における FC と ZFC のデータの差  $\Delta\chi(T = 1.8 \text{ K})$  は Zn の濃度  $x$  に比例して増加することがわかる (図 28(b))。このことから、Zn を置換した試料における履歴もバルクの効果ではないと考えられるが、これについては後に詳しく議論する。

図 29 の 7 T 下での磁化率の温度依存性を見てみると、1.8 K まで FC と ZFC の履歴がなく、Zn が置換された  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$  においても磁氣的長距離秩序を示していないことが示される。また、150 K 以上のデータは Curie-Weiss 則  $\chi = C/(T - \theta)$  によく従う。150 K 以上のデータに対して Curie-Weiss フィッティングを行い、Curie 定数  $C$  から有効 Bohr 磁子  $p_{\text{eff}}$  を計算すると、図 30(a) のようになる。有効 Bohr 磁子は Ni、1 mol あたりで計算しており、ほぼ同じ値を取り、

図 26  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$  の格子定数  $a$ 、 $c$  と体積  $V$  の変化。図 27  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$  の  $\mu_0 H = 0.01$  T 下での磁化率の温度依存性。

理論値の  $2.828 \mu_B$  に非常に近いことから、試料を作成するときの Zn の仕込み量がよく保たれていることがわかる。もう一つのフィッティングパラメータである Weiss 温度は全濃度で負の値を取って反強磁性的相互作用の存在を示し、図 30(b) のような Zn 濃度依存性を示す。二つの特性温度  $T_f$  と  $|\theta_W|$  は似たような濃度依存性を持っており、特に  $x \sim 0$  での急激な変化が、幾何学的フラストレーションを持った  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  のバルクの性質が不純物に非常に敏感であることを示している。また、これを反映して、二つの特性温度の比で表されるフラストレーションパラメータ  $f \equiv \frac{|\theta_W|}{T_f}$  は Zn 置換に対してそれほど変化せず 10 程度の大きな値を持ち、Zn 置換系においても幾何学的フ

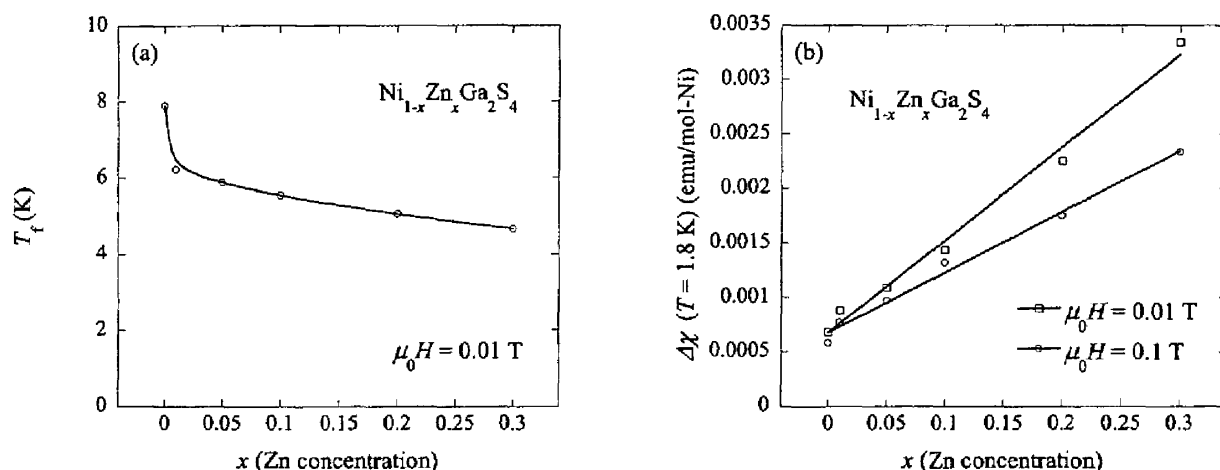


図 28  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$  における (a) フリージング温度  $T_f$  の変化と (b) 1.8 K の FC と ZFC の差の Zn 濃度依存性。

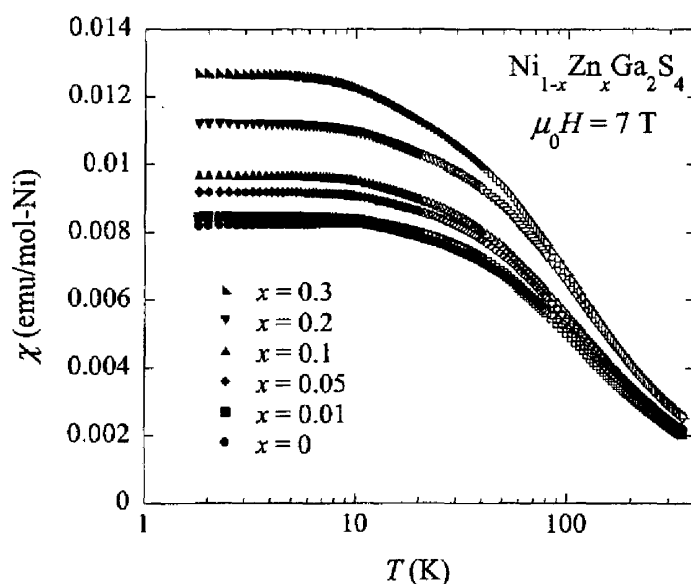


図 29  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$  の  $\mu_0 H = 7$  T 下での磁化率の温度依存性。

ラストレーションが尚顕著であることを示唆している (図 30(b))。

Zn を置換することによって影響を受けた Ni のスピンについて、二成分フィッティングに基づいて考えてみたい。ここで“二成分”とは、低温でスピン無秩序状態を形成する  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  に特有のバルクのスピンと Zn を置換することによって生じた欠陥によるスピン (以下、ディフェクトスピン) であるとする。 $\mu_0 H = 0.01$  T での磁化率 (図 27) と 7 T での磁化率 (図 29) を比べてみると、純粹系の  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  は低温でほとんど磁場依存していないのに対して、Zn を置換した系では磁場に対する依存性が顕著になっていることがわかる。このことから、ディフェクトスピンはバルクのスピンエネルギースケール  $|\theta_W|$  よりも小さなスケールで相互作用しており、7 T も印加すれば容易に配向するということがわかる。これを確認するために、各濃度における 0.01 T と 7 T のデータ

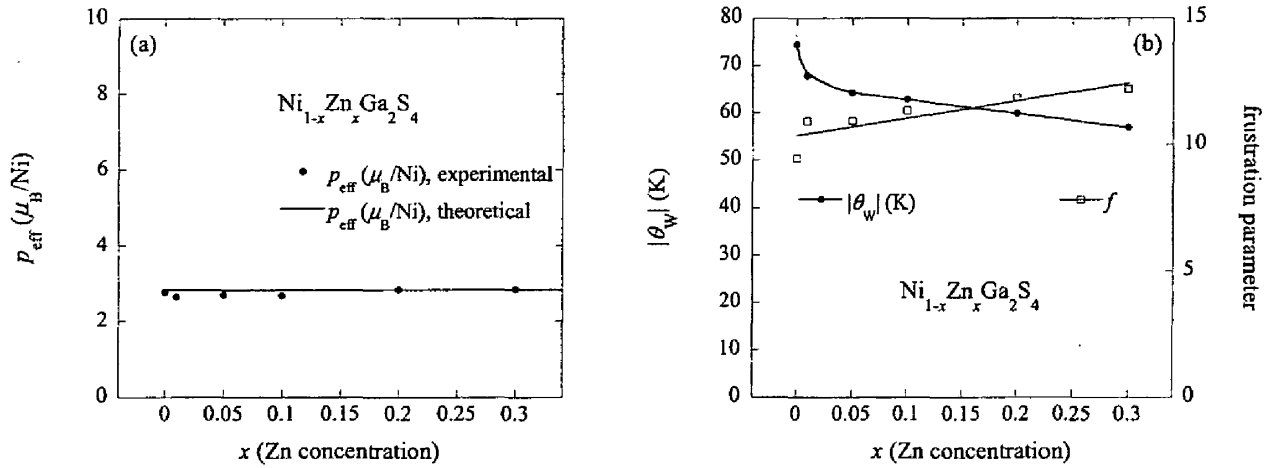


図 30  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$  における (a) 有効 Bohr 磁子の変化と (b) Weiss 温度、フラストレーションパラメータ  $f \equiv |\theta_W|/T_f$  の変化。

の差を

$$\chi(0.01 \text{ T}) - \chi(7 \text{ T}) = \chi_0 + y \frac{C_{S=1}}{T - \theta} \quad (24)$$

でフィッティングした。ここで、 $y$  はディフェクトスピンの割合、 $C_{S=1}$  は  $S = 1$  に対応した Curie 定数であり、値は  $C_{S=1} = 1.0$  (emu K/mol) である。また、 $\chi_0$  は温度に依らない定数とし、実際フィットしてみると  $10^{-4}$  emu/mol と無視できるほど小さい。フィッティング領域は  $T_f \leq T \leq 20$  K とした。フィッティング曲線とフィッティングパラメータの結果を図 31 に示す。ディフェクトスピン間の相関のエネルギースケール  $\theta$  は、フリージング温度  $T_f$  のおよそ半分であ

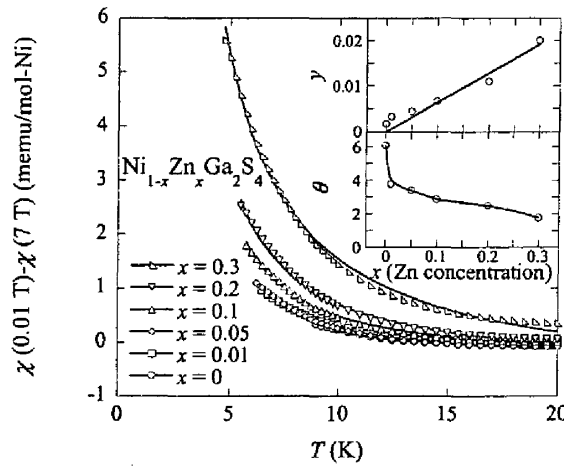


図 31 磁化率の温度依存性に対する二成分フィッティングの結果。挿入図はフィッティングパラメータ  $y$ 、 $\theta$  の結果を示す。

り、Weiss 温度  $\theta_W$  よりも非常に小さくなっている。このことから、ディフェクトスピンのエネルギースケールに比べて非常に小さいスケールで相互作用していることがわかる。ディフェ

クトスピンの濃度は Zn 置換量に線形に比例して増大する。

二成分フィッティングを磁化率の温度依存性だけでなく、磁化の外部磁場依存性についても行った。NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の  $T = 1.8$  K における磁化は磁場印加とともに非常にきれいな線形増加を示す。これに Zn が置換された系では、純粋系の NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の線形増加に加えて、ディフェクトスピンが引き起こす Brillouin 関数的な振る舞いが現れてくる (図 32)。この量を見積もるため、次のような式

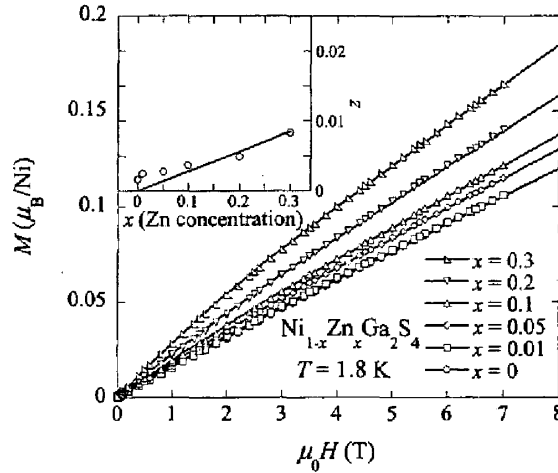


図 32 磁化の外部磁場依存性に対する二成分フィッティングの結果。挿入図はフィッティングパラメータ  $z$  の結果を示す。

を用いて  $0 \leq \mu_0H \leq 7$  T で二成分フィッティングを行った。

$$M(\mu_0H, x) = \left. \frac{dM}{d(\mu_0H)} \right|_{B=7T} \mu_0H + zg\mu_B S B_S \left( \frac{g\mu_B S \mu_0H}{k_B T} \right). \quad (25)$$

ここで、ディフェクトスピンの持つスピン相関のエネルギー  $k_B\theta$  と同じ程度の Zeeman エネルギーは  $S = 1$  のスピンに対して 3 ~ 5 T であるので、Zn を置換した系であっても 7 T も印加すればディフェクトスピンは配向されているとした。このため、第一項が各濃度におけるバルクの性質を表しており、第二項が  $S = 1$  に対応した Brillouin 関数を表している。フィッティングの結果も図 32 に示す。ここでもディフェクトスピンの濃度  $z$  が  $x$  に対して線形で増加していることがわかる。このように、これまで見てきた二種類のフィッティングの結果はディフェクトスピンの濃度が Zn 置換量に対して線形比例する、という矛盾の無い結果を示し、その数値も同じオーダーに収まっている。数値が微妙に異なるのは、それぞれのフィッティングの温度領域が温度依存性では  $T_f$  以上、磁場依存性では  $T_f$  以下と異なっているためであると考えられる。これより、Zn 置換に比例して増加するディフェクトスピンは Zn イオンに隣接した Ni スピンが担っていると考えられる。30 % もの Zn 置換に対して 2 % ほど Ni スピンがディフェクトの振る舞いを引き起こしていることになる。また、低磁場での FC と ZFC の履歴が Zn 置換量に線形に比例することからも低温でのスピンフリージングはバルクではなくディフェクトスピンが引き起こしていると考えられる。Kagomé 格子の SrCr<sub>9p</sub>Ga<sub>12-9p</sub>O<sub>19</sub> における two-population fitting においても、ディフェクトスピンに対応する “orphan spin” が不純物濃度に線形比例し、我々の結果とほぼ同じ濃度で見

積もれるという結果が得られている [48]。Moessner と Berlinsky によって  $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$  では orphan spin は不純物濃度の二乗に比例して増加するべきだという理論計算がある [49]。しかしながら、 $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$  の場合はその三次元性と、不純物を置換した系の Weiss 温度が線形に変化するなど、 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の場合とは異なった性質が見られるため、 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  でも二乗に比例して変化するべきかどうかは明らかではなく、今後の課題である。

今述べたようなバルクでの従来型のスピングラス状態の欠如は零磁場での比熱の結果からも確認することが出来る。全比熱  $C_P$  を温度で割った  $C_P/T$  の温度依存性の図 33 から Zn を置換した系においても磁氣的長距離秩序を示さないことがわかる。一方、スピンの担う磁気比熱  $C_M$  を見

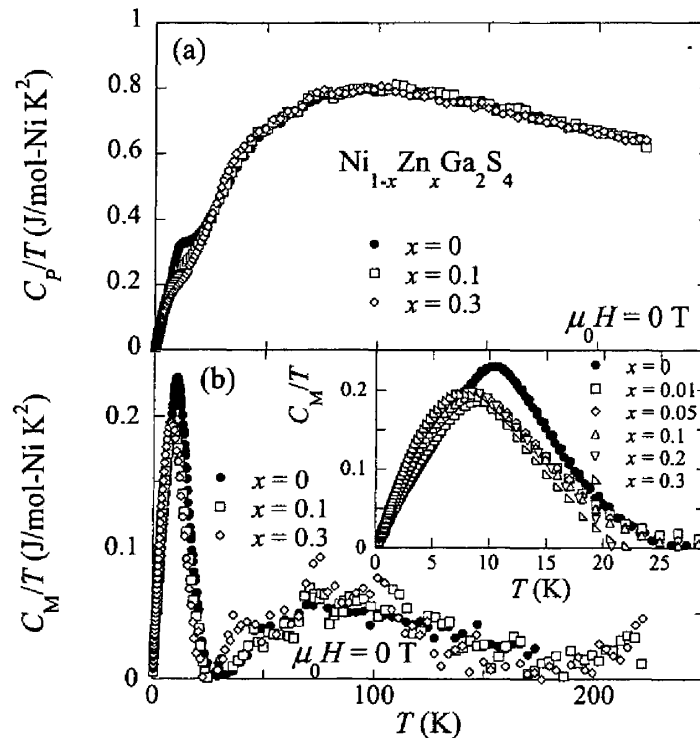


図 33  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$  における (a)  $C_P/T$  と (b)  $C_M/T$  の温度依存性。(b) の挿入図は低温の  $C_M/T$  を拡大したものであり、磁気比熱が温度の二乗に比例して減衰していく様子がわかる。

てみると、ここでも  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  と同じように二つのピークを持った構造をしている (図 33)。一つは Weiss 温度の絶対値付近のブロードなものであり、もう一つはフリージング温度に近いところにある。低温部分に注目すると全ての試料で  $C_M/T$  が温度に比例してゼロに向かい、磁気比熱が温度の二乗に比例した振る舞いを示していることがわかった。これは、従来型のスピングラスが温度の一乗に比例することと比べて非常に対照的である。これがバルクでの従来型のスピングラス状態の欠如を示唆し、かわりに  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  では二次元のコヒーレントな線形分散が立っており、それは Zn 置換でも崩されなかったということがわかる。

## 4.2 南部-Goldstone モードの存在

前章でも行ったように熱的にコヒーレントな励起を伝える距離  $L_0$  を以下の式を用いて見積もることができる。

$$\frac{C_M(T)}{R} = \frac{C_0}{R} + \frac{3\sqrt{3}\zeta(3)}{2\pi} \left( \frac{ak_B T}{\hbar D} \right)^2, \quad (26)$$

ここで、この式が成り立つ範囲は  $\hbar D/L_0 k_B \ll T \ll |\theta_W|$  であり、

$C_0 = -(\sqrt{3}\pi/2)(a/L_0)^2 R$ 、 $\zeta(3) = 1.202$  である。また、 $a$  は格子定数を、 $D$  はスピン波剛性定数を表す。NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> では  $C_0 = 0.0(2)$  mJ/mol K であるため 130 nm と非常に長い  $L_0$  を示し、中性子回折から得られた 2 スピン間の相関長 2.5 nm [29] よりもはるかに長い。一方、Zn 置換系の  $L_0$  の結果は図 34 に示すように、 $x \sim 0$  付近で急激な変化を見せる。これは、純粋系の NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

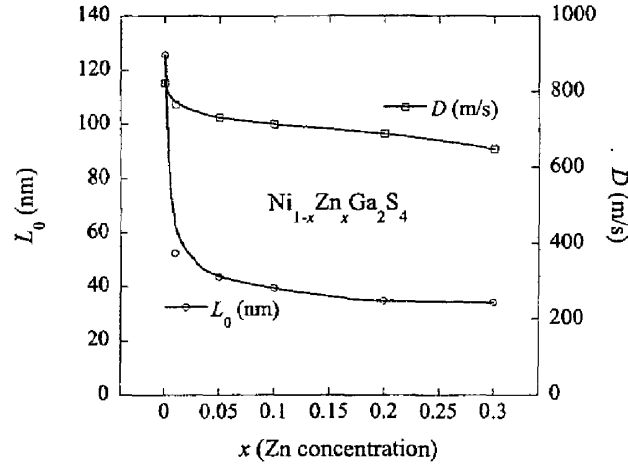


図 34  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$  における熱的コヒーレンス長  $L_0$  とスピン波剛性定数  $D$  の Zn 濃度依存性。

で実現しているコヒーレンスが微少な不純物で容易に壊れることを表している。一方、スピン波剛性定数  $D$  は急激ではなく、 $x$  に対して連続的な変化を見せる (図 34)。Weiss 温度の絶対値で秩序化する反強磁性体のスピン波剛性定数  $D_0$  は

$$D_0^2 \approx \left( \frac{3\sqrt{3}\zeta(3)}{4\pi} \right) \left( \frac{ak_B\theta_W}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{\ln(2S+1)} \quad (27)$$

でおおよそ見積もることができ、これから期待される Zn 置換系の  $D_0$  は 2300 ~ 3000 m/sec となる。実際のフィッティングの結果からは 650 ~ 850 m/sec と求められており、前章同様、これは幾何学的フラストレーションによって磁気秩序が抑えられたことで、通常より 3 倍以上も高い縮重度を持つ低温状態が現れていることを示している。これの更なる証拠としてスピンによる磁気的エントロピー  $S$  を挙げることができる (図 35)。エントロピー  $S$  は  $C_M/T$  を温度で積分することで得られる。高温でスピン 1 の自由度に対応する値  $R \ln 3$  に飽和する前に 20 ~ 40 K 付近で



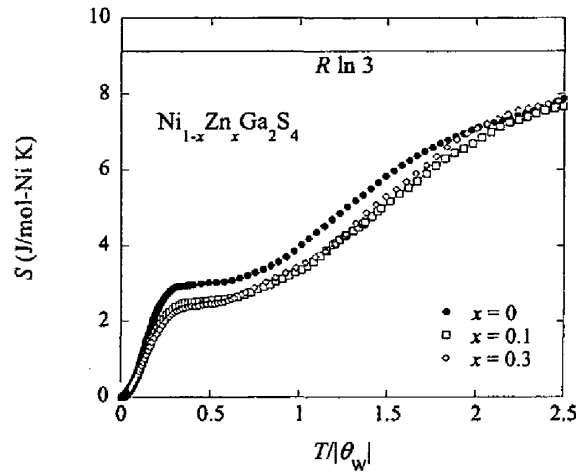


図 35  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$  におけるエントロピー  $S$  の  $T/|\theta_W|$  依存性。幾何学的フラストレーションによって低温相の縮退 (spectral weight downshift) が生じている。 $x = 0$  以外の 2 つのデータが重なっていることも注目される。

$1/4 \sim 1/3 R \ln 3$  の値に停留する平坦域を持つ。これは  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  における幾何学的フラストレーションによる低温相の縮退に対応している。

図 35 は横軸を Weiss 温度で規格化した温度に取っているが、エントロピー  $S$  は純粋系の  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  を除いて同じ曲線で重なっていることから  $T/|\theta_W|$  の関数として書ける。このとき、 $S = f(T/|\theta_W|)$  と表すと

$$S = f\left(\frac{T}{|\theta_W|}\right) \quad (28)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_M}{T} = \frac{1}{|\theta_W|} f\left(\frac{T}{|\theta_W|}\right) \quad (29)$$

$$\Rightarrow \frac{C_M |\theta_W|}{T} = f\left(\frac{T}{|\theta_W|}\right) \quad (30)$$

となることから磁気比熱や磁化率といった物理量も Weiss 温度の関数として表せそうである。Zn を置換した系の物性が Weiss 温度一つの関数として規格化できるかどうかを調べるために、まず図 36 に  $T/|\theta_W|$  に対して  $C_M |\theta_W|/T$  をプロットした。ここで、純粋系の  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  を除いた全ての Zn 置換の系がほぼ重なっていることが見て取れる。また、純粋系も含めて全てのデータでピークを取る  $T/|\theta_W|$  の値が同じで、低温での傾きが全く重なっている。これは磁気比熱の低温側のピークが Weiss 温度に比例しているということと、

$$\frac{C_M |\theta_W|}{T} \propto \frac{T}{|\theta_W|} \quad (31)$$

$$\Rightarrow C_M \propto \frac{T^2}{|\theta_W|^2} \quad (32)$$

から比熱の温度の二乗に比例した係数が  $|\theta_W|^{-2}$  であることを表している。この関係をさらに明確にするために、 $(C_M - C_0)|\theta_W|^2/T^2$  を  $T/|\theta_W|$  の対数に対してプロットした (図 37(a))。純粋系

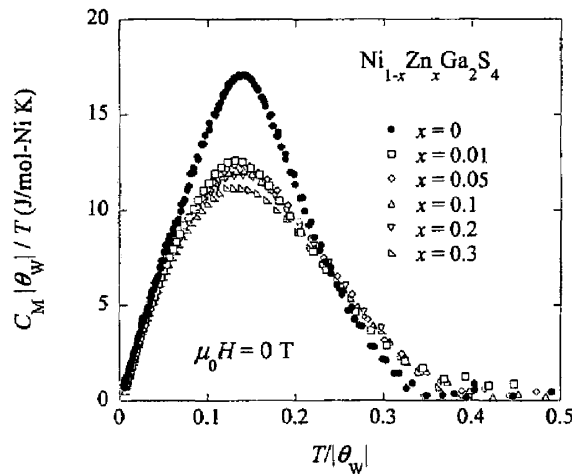


図 36  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$  における Weiss 温度で規格化された磁気比熱の  $T/|\theta_W|$  依存性。ピークを持つ  $T/|\theta_W|$  の値が Zn の濃度に依らず一致し、絶対零度近傍での傾きが完全に重なっている。

の  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  も含めた全てのデータが  $T/|\theta_W| \sim 0.04$  以下で同じ値を取っていることがわかる。磁化率については低温でディフェクトスピンの振る舞いが顕著になってくるので比熱の結果ほどは見事に Weiss 温度で規格化できない可能性もある。しかし、磁化率の温度微分  $d\chi/dT$  を  $T/|\theta_W|$  に対してプロットすることで次のようなことが明らかになった (図 37(b))。まず、 $T/|\theta_W| \sim 0.04$  以下の領域では  $d\chi/dT$  がゼロとなるため磁化率が一定の値に落ち着く。次に、 $d\chi/dT$  が極小値を取るところが  $T/|\theta_W| \sim 0.2$  と Zn 濃度に依存せず共通であることが挙げられる。最後に図 30(b) で見たように、フリージング温度  $T_f$  も  $|\theta_W|$  にスケールするため、フラストレーションパラメータ  $f \equiv |\theta_W|/T_f$  はほぼ一定で 10 程度の値を取ることから、Zn 置換系でも幾何学的フラストレーションが尚顕著であることがわかる。フリージング温度は、同じく  $|\theta_W|$  と規格化する  $C_M/T$  のピーク温度に非常に近いことから、低温でのスピンフリージングはディフェクトスピン間のみの相互作用によるものではなく、バルクを通した相互作用によると考えられる。

上に述べたことは Zn を置換した系も含めての結果であったが、さらに純粋系の  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  にだけ次のような低温での異常が見受けられる。一つは、 $T/|\theta_W| \sim 0.13$  即ち、 $T \sim 10$  K のところで純粋系の  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  だけが  $(C_M - C_0)|\theta_W|^2/T^2$  にキックを持つことである。もう一つは、同じ温度で  $d\chi/dT$  がゼロをよぎって負の値から正の値に変わり、その温度以下では漸近的に磁化率が一定値に落ち着く、ということが挙げられる。これら  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  だけに特有の振る舞いは、熱励起のコヒーレント長  $L_0$  が 1 % 以下の微少な不純物で急激な減少を見せたようことに対応して、Zn を置換した系ではもはや抑えられていると考えられる。

今まで見てきたような、低温での物性が Weiss 温度で規格化できることと特に、二次元の秩序化した反強磁性体に期待される比熱の温度の二乗に比例した振る舞いが Zn を置換した系においても現れていることから、ギャップの無い線形分散を持った、比熱の  $T^2$  の係数が  $|\theta_W|^{-2}$  に比例する南部-Goldstone モード [50, 51, 43] の存在が考えられる。一般に、南部-Goldstone モードは高温

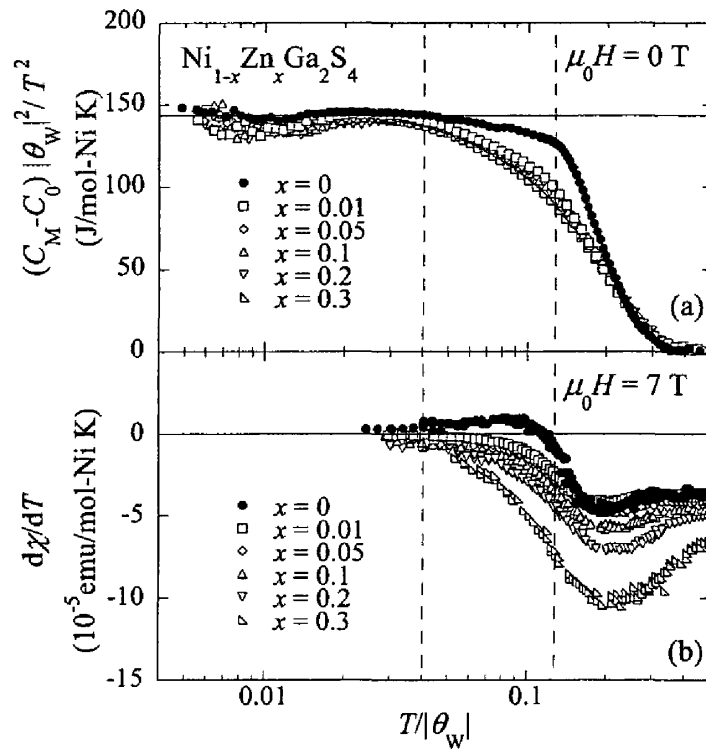


図 37  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$  における (a) 磁気比熱と (b) 磁化率の温度微分が Weiss 温度一つでスケールされる様子。  $T/|\theta_W| \sim 0.04, 0.13$  のところに点線を引いている。

から温度を下げていったときに、例えばスピン空間での揺らぎで表されるような対称性の破れが起こった後に現れるものである。しかし、 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の場合は従来型の磁氣的長距離秩序とバルクのスピングルージングが磁化、比熱、中性子回折から見えていないことから、新奇な磁氣的秩序状態が存在し、それが南部-Goldstone モードを立ち上げている可能性が考えられる。

まとめると、 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の非磁性不純物効果の結果として以下のようなことがわかった。 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  は不純物に非常に敏感で、ほんの微少の不純物で  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  のバルクで実現しているコヒーレンスが急激に弱まる。しかし、そのコヒーレンスは Zn の置換量を増やしたところで完全には消失しない。絶対零度での有限の磁化率、低温での比熱の温度の二乗に比例した振る舞い、これらの物性が、唯一つの Weiss 温度で規格化できることから、ギャップの無い、線形分散を持った南部-Goldstone モードの存在を強く示唆している。 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  では従来型の磁氣的長距離秩序とバルクでの従来型のスピングルージングが存在しないため、新奇な対称性の破れを引き起こしている可能性がある。

## 5 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$ の基底状態を説明しうる理論候補

これまで見てきたように  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  はその純粋系及び置換系の磁化率、比熱、中性子回折から、磁氣的な長距離秩序が存在しないにも関わらず、ギャップの無い、線形分散を持った南部-Goldstone

モードが存在し、新奇な秩序状態を内在している可能性がある。これらの性質を説明するものとして様々な理論的候補が考えられている。ここではそれらを簡単に紹介していきたい。

## 5.1 スピンネマティック状態

2 スピン間の無限大相関が無く、非従来型の長距離秩序を示すものとして、スピンネマティック状態 [52, 53, 54, 55, 56, 57] が挙げられる。この状態は磁気四重極子の長距離秩序を考えており、磁気双極子 (スピン) の長距離秩序は無く、スピンの格子点平均がゼロであるためスピン液体の範疇に含まれる。磁気四重極子の相互作用を考えるため、一つの格子点に磁気双極子が 2 つ以上、即ち、 $S \geq 1$  を有する系で起こりえる。しかし、最近の理論では、格子点に  $S = \frac{1}{2}$  のスピンが局在し、格子点上のスピンが相互作用することで結合ボンドの間でスピンネマティック状態を考えるものもある [58]。スピンネマティック状態とは、ハイゼンベルク模型で表されるように、高温でスピン空間でのスピンの量子揺らぎが等方的であったものが、その対称性を破って低温で異方的なスピン揺らぎを伴っている状態のことである (図 38)。このような形状のため、ネマティック液晶との

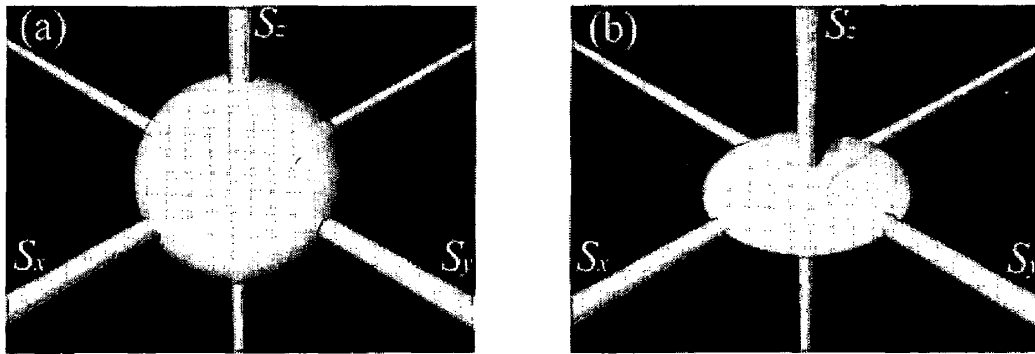


図 38 スピン空間での (a) ハイゼンベルク型の等方的なスピン揺らぎと (b) スピンネマティック状態での異方的なスピン揺らぎ。

類似性からスピンネマティック状態と呼ばれる。

一般的にハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = J \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + K \sum_{i,j} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2 \quad (33)$$

と表される。 $K = 0$  のときや、 $S = \frac{1}{2}$  のときは普通のハイゼンベルク模型  $\mathcal{H} = J \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  に焼き直されることがわかる。このハミルトニアンについて、特に  $S = 1$  の系を考えたとき、簡単な計算の後、図 39 のような  $J$  と  $K$  についての相図が得られる [54, 55, 56, 59]。ここで orthogonal nematic と collinear nematic とは、図 40(a)、(b) にそれぞれ示すように、 $\mathbf{n}$  で表されるスピンネマティックの法線ベクトルが最近接格子点間でお互いに垂直、平行な状態を言う。

最近、二次元三角格子反強磁性体における平均場計算が常次と有川によって行われた [59]。具体的には  $T = 0$  においてボソン化を用いて計算している。その理論によれば、二次元三角格子上の

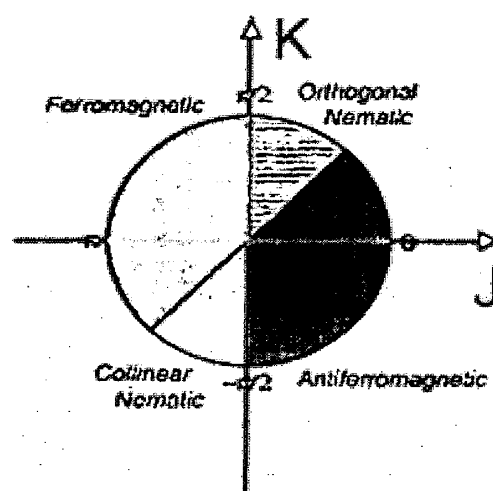


図 39  $S = 1$  の系を考えたときのハミルトニアン (33) の相図。

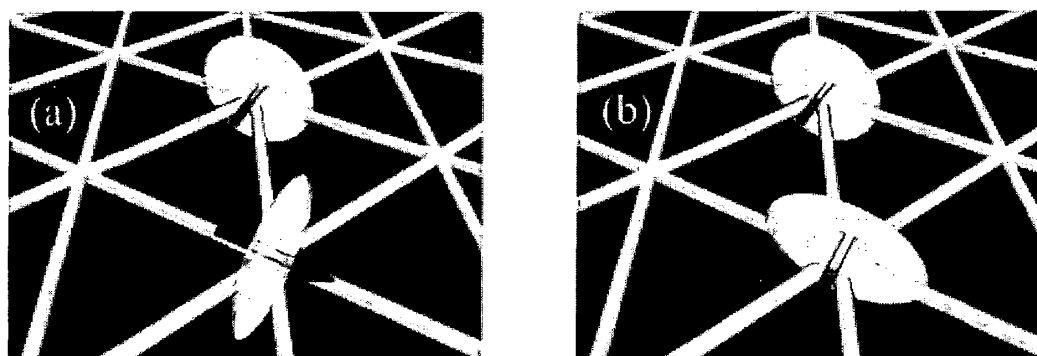


図 40 (a) orthogonal ネマティック状態。(b) collinear ネマティック状態。

$S = 1$  のスピンは低温で図 41 のような異方的なスピン揺らぎを持つ。この異方的なスピン揺らぎ

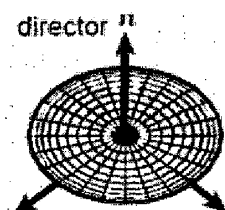


図 41  $S = 1$  の磁気四重極子。スピンの格子点上の平均値はゼロである [59]。

は完全なディスク型をしており、そのスピン空間での体積がゼロであることから格子点上でのスピンの期待値は  $\langle S \rangle = 0$  となる。また、直交型スピンネマティックを三角格子上に並べると、3つの副格子が生ずるため、三角格子上ではスピンネマティック秩序が非常に安定であると主張されている。図 42 に三角格子上の直交型スピンネマティック状態の絵を描いてみた。つまり、二次元三

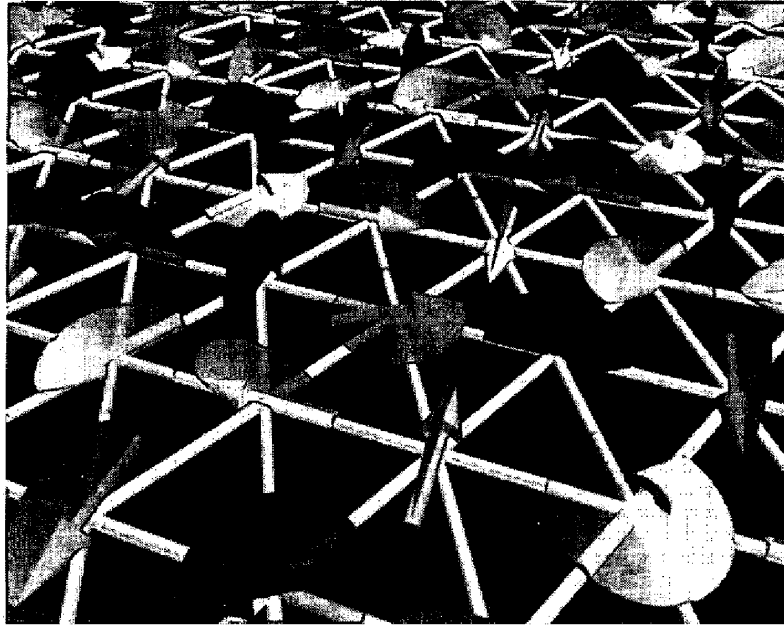


図 42 二次元三角格子上の直交型スピンネマティック状態。

角格子上では、磁気双極子 (スピン) はその反強磁性的相互作用のため幾何学的フラストレーションを避けられないが、磁気四重極子は幾何学的フラストレーションの無い状態で敷き詰めていくことができるということである。また、このような磁気四重極秩序によって、ギャップの無い線形分散型の南部-Goldstone モードが生み出されることも示されている。

次に、理論計算の結果と我々の実験結果とを比べる。絶対零度での磁化率と比熱がそれぞれ

$$\chi = \frac{2}{9J} + \frac{1}{3\Omega} \sum_q \frac{\sinh^2(\theta_{+,q} - \theta_{-,q})}{\varepsilon_{+,q} + \varepsilon_{-,q}} \quad (34)$$

$$\frac{C}{R} \sim 12\pi\zeta(3) \left( \frac{T}{\sqrt{9JK/2}} \right)^2 \sim 45.3 \frac{2}{9JK} T^2 \quad (35)$$

のように求まっている [59]。ここで、磁化率の第二項は量子効果の補正項であり、第一項に比べて無視できるほど小さい。絶対零度でもスピングャップを持たず、一定値に留まっていることが興味深い。線形分散を持つため、低温での比熱が温度の二乗に比例することも预言されている。NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> では高温での Curie-Weiss フィッティングから  $J \sim 20$  K なので、 $\frac{2}{9J} \sim 0.01$  となり、実験結果と同じオーダーに収まっている。また、低温での比熱の実験結果から  $J \sim 20$  K に対して  $K \sim 150$  K となる。これは、図 39 と比べると orthogonal nematic の領域に入っており、理論との整合性も取れている。そのほかにも、2 スピン間の静的相関が発散しないなどの理論的計算があり、実験を良く再現している。これからの課題としては、比熱の磁場依存性やインコメンシュレートなスピン配列の再現などが挙げられる。

## 5.2 絶対零度での磁氣的長距離秩序からの揺らぎ

二次元の XY モデルやハイゼンベルクモデルの連続スピン系では Mermin-Wagner の定理 [60] により有限温度ではスピンの長距離秩序は存在しない。ここでは、二次元系において絶対零度で  $120^\circ$  構造を持った磁氣的長距離秩序状態が存在し、そこからの揺らぎについて議論した理論を紹介する。一つは、二次元三角格子反強磁性体上のハイゼンベルクスピンについて古典的に計算した川村、宮下の理論であり、もう一つは非線形シグマモデルを用いて絶対零度近傍を量子的に計算した藤本の理論である。

### 5.2.1 $Z_2$ 渦による Kosterlitz-Thouless 転移

二次元三角格子反強磁性体上の古典的ハイゼンベルクスピン系の相転移をその秩序変数の構造を基に議論した川村、宮下の理論 [61, 62, 63, 64] について述べる前に、Kosterlitz-Thouless (KT) 転移 [65, 66, 67, 68] について簡単に触れる。強磁性的相互作用を持つ二次元 XY スピン系では、高温でスピンが面内で完全に無秩序な状態から温度が下がると、相互作用のために徐々にスピンの向きが揃い始める。しかし Mermin-Wagner の定理により有限温度では長距離秩序に成長しえないため、系は渦などの欠陥を含む短距離秩序を持つ。このような欠陥には、図 43 に示すように、その周りを一周するときスピンの方向も同じ方向にまわるプラスの欠陥と逆に回るマイナスの欠陥とがある。プラスとマイナスの欠陥が結合すると、スピンの乱れが格子全体に広がらず、エネルギー

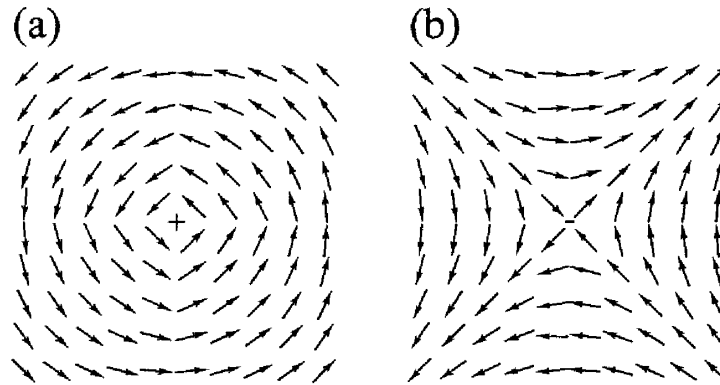


図 43 二次元強磁性体 XY スピン系の (a) プラスの渦と (b) マイナスの渦。

を下げることができるため、符号の異なる欠陥は互いに引き合うことになる。低温になって欠陥が次第にはっきりし、KT 温度と呼ばれる  $T_{KT} \sim \pi J/k_B$  でプラスとマイナスの欠陥の結合がいたるところで急激に発生する。しかしこのとき、比熱はピークを示さず、なだらかな山を伴う。 $T_{KT}$  以下の短距離秩序を持った KT 相では、二種類の欠陥が対になるだけで自発磁化は現れない。また、KT 相ではスピン相関は冪関数型 ( $\langle S(0)S(r) \rangle \sim r^{-\eta}$ ) になっており、転移点では  $\eta = 0.25$  となることが知られている。

このように二次元 XY スピン強磁性体の欠陥はベクトルの渦であると言えることができる。 $120^\circ$

構造を作る二次元 XY スピン反強磁性体の磁気秩序は、三角格子のカイラルベクトル [69, 70]

$$\kappa = \frac{2}{3\sqrt{3}}(\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \times \mathbf{S}_1) \quad (36)$$

の方向と格子上の 3 つのスピンの中の 1 つの方向を決めるベクトルとの 2 つで記述できる。この場合の欠陥は、カイラルベクトルの乱れとスピンの方向のベクトルの渦である。また、XY スピン系ではスピンは面内に張り付いているため、カイラリティは +1 もしくは -1 と、離散的な値しか取れない。

しかし、スピンの回転面が固定されていないハイゼンベルクスピン系では、XY スピン系と異なり、スピン空間に三次元の自由度が存在するため、カイラルベクトルも連続的に自由に方向を変えることができる。このような二次元反強磁性体のハイゼンベルクスピン系に存在できる欠陥について調べられた結果、ホモトピー群によるトポロジ的に安定な点欠陥が存在することが発見された [62, 71]。この欠陥は群論で  $Z_2$  と分類される対称性を持つので、 $Z_2$  渦と呼ばれる (図 44)。尚、こ

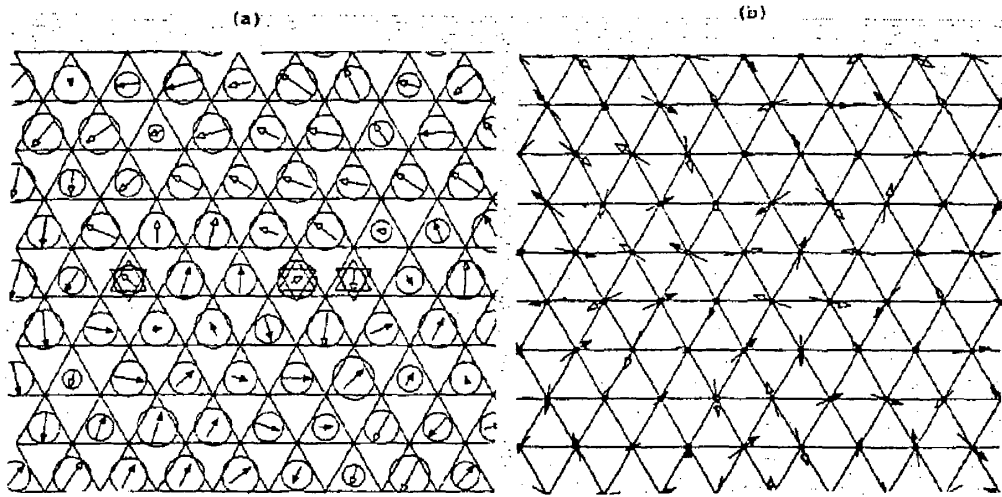


図 44 モンテカルロシミュレーションにより求められた  $k_B T/J = 0.33$  におけるスピン配列と  $Z_2$  渦 [62]。(a) カイラリティベクトルの配位。円の半径が  $|\kappa|$  に対応している。星印が  $Z_2$  渦の中心位置を表す。(b) スピンの配列。矢頭の白、黒はそれぞれ、紙面に対して上向き、下向きであることを示している。

のような  $Z_2$  渦は直感的に想像しにくい、具体的には  $120^\circ$  構造を指定する二つのベクトルのうち一つを一定にし、もう一つのベクトルで空間的な渦を作ったものだと言明される。

$Z_2$  渦も対を作ることによって歪みを局所化できるので、孤立して存在するよりエネルギーが低くなる。そのため、高温でたくさん存在する  $Z_2$  渦はある温度で急に対を作り始め、 $Z_2$  渦の対を含む短距離秩序構造が出来上がる。 $Z_2$  渦が対を作る温度  $T_{KM} = 0.33|J|/k_B$  で、比熱は図 45 のように山が現れる。この比熱に現れる山について、NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の  $J \sim 20$  K を適用してみると  $T_{KM} \sim 6.7$  K となり、磁気比熱の低温側のピークの位置に近い。また、 $T_{KM}$  以下ではスピンのハイゼンベルク性を反映してスピン相関は指数関数 ( $\langle S(0)S(r) \rangle \propto e^{-r/\xi}$ ) で減衰し、相関長は有限であることがわかっている。磁化率はこの温度でわずかな異常を示すだけである。



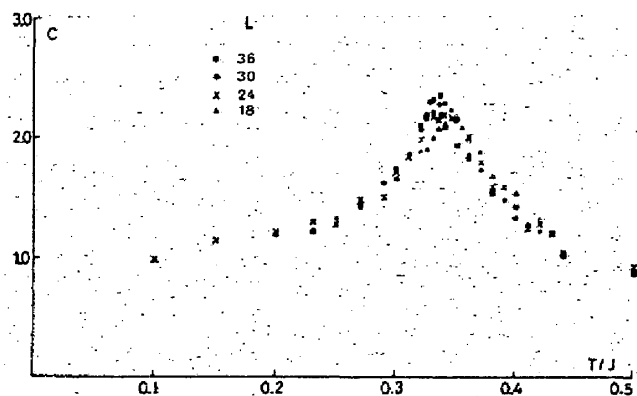


図 45 モンテカルロシミュレーションから得られた比熱の温度依存性 [61]。比熱は  $T_{\text{KM}} = 0.33|J|/k_B$  にピークを持つ。

### 5.2.2 スピン液体へのクロスオーバー

次に藤本による量子臨界現象の理論 [72] を紹介する。この理論では、二次元系において絶対零度で磁氣的長距離秩序状態が存在し、この量子相転移からの揺らぎとして、 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  の物性の説明を試みている (図 46)。モデルは非線形シグマモデル [73, 74] を用いており、格子の対称性  $O(2)$  とス

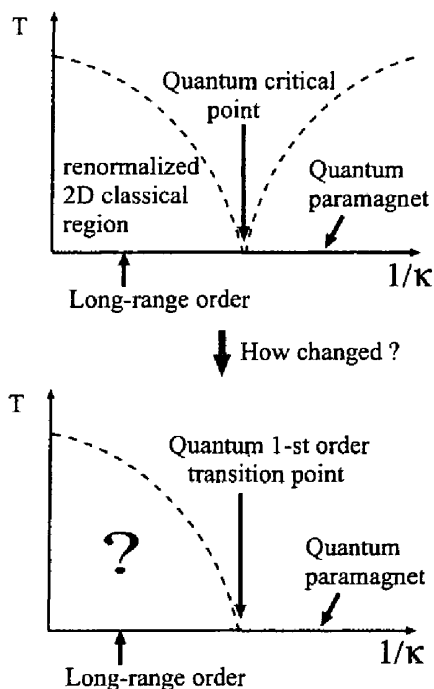


図 46 量子二次相転移の相図 (上図) と量子一次相転移の相図 (下図)。横軸の  $1/\kappa$  は量子揺らぎの度合いを表している [72]。

ピンの回転対称性  $O(3)$  から、 $O(3) \times O(2)(= SO(3) \times SO(2)/SO(2))$  対称性を持った二次元量

子反強磁性体の行列 Ginzburg-Landau-Wilson モデルを考えている。このモデルの低エネルギー相に対する非摂動くりこみ群による研究から次のようなことが明らかになっている。

1. 絶対零度で 120° 構造を伴った長距離秩序状態が存在し、その量子相転移は一次である。
2. 有限温度でのクロスオーバー領域では線形分散が立ち上がっており、これから比熱が温度の二乗に比例した振る舞いを示す。
3. 低温でスピンの一様磁化率が有限で温度に依存しない値を取る。
4. 低温でのスピン間の相関長  $\xi$  の成長が  $\exp(\frac{1}{T})$  よりも少し遅い。これは二次元の古典系で期待される振る舞いである [75, 76]。

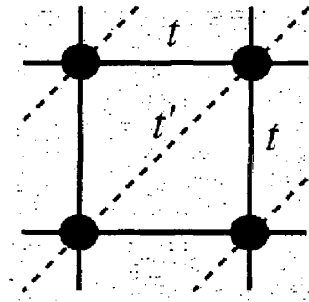
このように、上記の 2. と 3. は我々の実験結果に整合しているが、4. の計算結果では中性子からわかった  $\xi \sim 2.5$  nm を大きく越えてしまう。また、非磁性不純物効果から明らかになったように、この状態が 30 % もの不純物に対して安定に存在し得るかが今後の課題である。

### 5.3 量子スピン液体状態

最後に、今田らによる最近接相互作用よりも高次の交換相互作用を取り入れた量子スピン液体の理論を紹介する。この理論はもともとスピン液体状態を示す  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>[27] に対して発展してきた。モデルとしては次のような拡張ハバードモデル

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.}) + \sum_{\langle k,l \rangle, \sigma} t' (c_{k\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + \text{h.c.}) + U \sum_{i=1}^N \left( n_{i\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left( n_{i\downarrow} - \frac{1}{2} \right) \quad (37)$$

を採用し、図 47 で表されるような最近接  $-t$ 、二次近接  $t'$  で交換する状況を考えている。このモ



デルに対して経路積分くりこみ群を用いて研究が行われている。具体的には、バンド幅と電子間相互作用  $U$  を操作することによってハーフフィリングの磁性体の転移点に近い基底状態の物性を調べた結果、インコメンシュレートな短距離スピン相関を示すことが示されている [77]。また、図 48 で表されるような非磁性絶縁体相 (NMI) に対する更なる研究から、有限の相関長を持つギャップの無いスピン液体状態が導かれている [23]。この非磁性絶縁体相は基底状態に縮退を持つことか

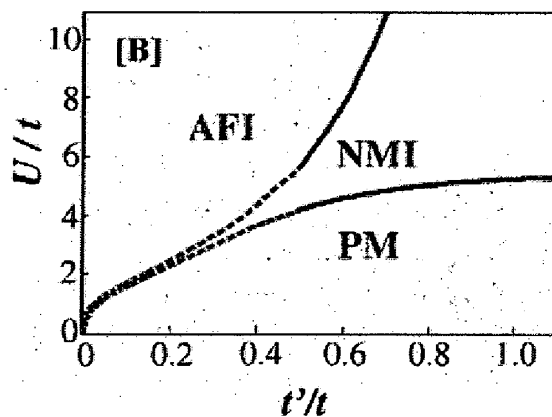


図 48  $U$  と  $t'$  を  $t$  で規格化した相図 [78]。  $t'/t$  がフラストレーションパラメータに対応しており、  $t' = t$  のときが正三角形である。 AFI、 PM、 NMI はそれぞれ、反強磁性絶縁体、常磁性金属、非磁性絶縁体を表す。

ら、新たな縮退した量子相であると考えられ、この相はスピンのゼロ、もしくはゼロでない低エネルギーの励起を持つということも主張されている [78]。

## 6 まとめ

この論文では、正確な三角格子上に低スピンを持つ初めてのバルクの磁性体である  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  について、様々な実験結果を基にその興味深い物性について述べてきた。以下、この論文で述べてきたことを簡単にまとめる。

1.  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  では、80 K 程度の比較的強い反強磁性的相互作用を持つにも関わらず、磁化率、比熱、中性子回折から磁氣的長距離秩序状態を示していないことが明らかになった。かわりに  $T = 10$  K 以下では、ギャップの無い線形分散を持ったスピン無秩序状態に入っている。中性子回折では短距離相関を持った、インコメンシュレートなスピン配列を明らかにした。面内の相互作用は 2.5 nm 程度の短距離相関を持ち、面間の相互作用は非常に小さく、最近接層間にのみ限られており、相関長は定義できないほど短い。 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  は非常に高い二次元性を有し、二次元スピン系の好例であると言える。
2. 磁氣的長距離秩序状態が存在しないにも関わらず、低温比熱は秩序化した二次元反強磁性体に期待される温度の二乗に比例した振る舞いを示す。これより、 $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  は磁化率、比熱、中性子回折では検出できないような新奇な秩序状態を内在している可能性が考えられる。
3.  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$  は不純物に非常に敏感で、ほんの微量の不純物バルクで実現しているコヒーレンスが急激に損なわれる。しかし、その損失は Zn の置換量を増やしたところで完全にはならない。
4. 非磁性不純物効果において、絶対零度での有限の磁化率、低温での比熱の温度の二乗に比例

した振る舞い、これらの物性が Weiss 温度で規格化できることから、ギャップの無い線形分散を持った南部-Goldstone モードの存在が強く示唆される。磁氣的長距離秩序とバルクでの従来型のスピングラスフリージングが存在しないため、新奇な対称性の破れを引き起こしている可能性が高い。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、常に適切なご指導をいただいた中辻知講師、前野悦輝教授に対して心より感謝申し上げます。普段から数多くの議論を通して、物理的なものの考え方やその効果的な表現方法など感銘を受けることが多かったのです。また、 $\mu\text{SR}$  の実験に連れて行っていただき、微視的実験の素晴らしさを教えていただいた石田憲二助教授、日頃からどんな些細な疑問にも丁寧に答えていただき、相談にも乗っていただいた矢口宏助手に感謝いたします。

このような研究では実験だけでは完結することができず、理論的な示唆が非常に重要です。貴重な時間を割いて、理論的な観点やアイデアについて議論をしていただいた常次宏一教授、有川晃弘博士、藤本聡助手、今田正俊教授、川村光教授に感謝いたします。また、共同研究者の Collin Broholm 教授、Christopher Stock 博士、Seth Jonas 氏、Julia Chan 教授、Robin Macaluso 博士に感謝いたします。彼らには中性子回折の実験結果についての議論を通して、様々なことを教えていただきました。

同級生として二年間を共に過ごした馬地佑記氏、殿村宏史氏、中井祐介氏、房登真司氏に感謝いたします。彼らとは私的にも深いお付き合いをさせていただき、非常に楽しい二年間を送ることができました。実験では、実験装置やパソコンのことなど基本的なことから丁寧に教えていただいた東中隆二博士、共同研究のための試料を共に“大量生産”し続けてきた小沼圭介氏に感謝いたします。また、これらの方々を始めとした固体量子物性研究室の皆様に深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] I. Affleck, J. Phys. Cond. Mat. **1**, 3047 (1989).
- [2] S. Tomonaga, Prog. Theor. Phys. **5**, 544 (1950).
- [3] J. M. Luttinger, J. Math. Phys. **4**, 1154 (1963).
- [4] A. P. Ramirez, in *Handbook of Magnetic Materials*, edited by K. J. H. Buschow (Elsevier Science, Amsterdam, 2001).
- [5] A. P. Ramirez, Annu. Rev. Mater. Sci. **24**, 453 (1994).
- [6] R. Moessner, Can. J. Phys. **79**, 1283 (2001).
- [7] M. F. Collins and O. A. Petrenko, Can. J. Phys. **75**, 605 (1997).
- [8] G. H. Wannier, Phys. Rev. **79**, 357 (1950).
- [9] R. M. F. Houtappel, Physica **16**, 425 (1950).

- [10] P. W. Anderson, Mater. Res. Bull. **8**, 153 (1973).
- [11] P. Fazekas and P. W. Anderson, Philos. Mag. **30**, 423 (1974).
- [12] D. A. Huse and V. Elser, Phys. Rev. Lett. **60**, 2531 (1988).
- [13] Th. Jolicoeur and J. C. Le Guillou, Phys. Rev. B **40**, 2727 (1989).
- [14] B. Bernu, C. Lhuillier and L. Pierre, Phys. Rev. Lett. **69**, 2590 (1992).
- [15] S. J. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 983 (1992).
- [16] B. Bernu, P. Lecheminant, C. Lhuillier and L. Pierre, Physica Scripta T **49**, 192 (1993).
- [17] R. Deutscher and H. U. Everts, Z. Phys. B **93**, 77 (1993).
- [18] B. Bernu, P. Lecheminant, C. Lhuillier and L. Pierre, Phys. Rev. B **50**, 10048 (1994).
- [19] A. E. Trumper, Phys. Rev. B **60**, 2987 (1999).
- [20] L. Capriotti, A. E. Trumper and S. Sorella, Phys. Rev. Lett. **82**, 3899 (1999).
- [21] L. Capriotti, Int. J. Mod. Phys. B **15**, 1799 (2001).
- [22] D. J. J. Farnell, R. F. Bishop and K. A. Gernoth, Phys. Rev. B **63**, 220402 (2001).
- [23] H. Morita, S. Watanabe and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2109 (2002).
- [24] G. Misguich and C. Lhuillier, in *Frustrated Spin Systems*, edited by H. T. Diep (World-Scientific, Singapore, 2004).
- [25] G. Misguich, B. Bernu, C. Lhuillier and C. Waldtmann, Phys. Rev. Lett. **81**, 1098 (1998).
- [26] T. K. Lee and S. Feng, Phys. Rev. B **41**, 11110 (1990).
- [27] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato and G. Saito, Phys. Rev. Lett. **91**, 107001 (2003).
- [28] K. Ishida, M. Morishita, K. Yawata and Hiroshi Fukuyama, Phys. Rev. Lett. **79**, 3451 (1997).
- [29] S. Nakatsuji, Y. Nambu, H. Tonomura, O. Sakai, S. Jonas, C. Broholm, H. Tsunetsugu, Y. Qiu and Y. Maeno, Science **309**, 1697 (2005).
- [30] H. Takeya, K. Kitagawa and K. Ishida, private communication.
- [31] Y. Nambu, S. Nakatsuji and Y. Maeno, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 043711 (2006).
- [32] H. D. Lutz, W. B. Buchmeier and H. Siwert, Z. Anorg. Allg. Chem. **533**, 118 (1986).
- [33] M. P. Pardo, M. F. Gardette, M. Wintenberger and M. Guittard, Mater. Res. Bull. **26**, 295 (1991).
- [34] K. Z. Rushchanskii, H. Haeuseler and D. M. Bercha, J. Phys. Chem. Solids **63**, 2019 (2002).
- [35] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian and T. Sasaki, Nature **422**, 53 (2003).
- [36] J. A. Beattie, J. Math. and Phys. **6**, 1 (1926/1927).
- [37] F. G. Donika, S. I. Radautsan, G. A. Kiosse, S. A. Semiletov, T. V. Donika and I. G. Mustya, Kristallografiya **16**, 235 (1971).
- [38] R. T. Macaluso and J. Y. Chan, private communication.

- [39] P. Sindzingre, G. Misguich, C. Lhuillier, B. Bernu, L. Pierre, Ch. Waldtmann and H. -U. Everts, Phys. Rev. Lett. **84**, 2953 (2000).
- [40] A. P. Ramirez, B. Hessen and M. Winklemann, Phys. Rev. Lett. **84**, 2957 (2000).
- [41] A. P. Ramirez, G. P. Espinosa and A. S. Cooper, Phys. Rev. Lett. **64**, 2070 (1990).
- [42] A. S. Wills, A. Harrison, S. A. M. Mentink, T. E. Mason and Z. Tun, Europhys. Lett. **42**, 325 (1998).
- [43] A. P. Ramirez, G. P. Espinosa and A. S. Cooper, Phys. Rev. B **45**, 2505 (1992).
- [44] G. L. Squires, in *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1978).
- [45] C. Broholm, C. Stock and S. Jonas, private communication.
- [46] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. D. Stoerger and G. Stoeger, Z. Anorg. Allg. Chem. **279**, 241 (1955).
- [47] R. D. Shanon, Acta Crystallogr. Sect. A **32**, 751 (1976).
- [48] P. Schiffer and I. Daruka, Phys. Rev. B **56**, 13712 (1997).
- [49] R. Moessner and A. J. Berlinsky, Phys. Rev. Lett. **83**, 3293 (1999).
- [50] Y. Nambu, Phys. Rev. **117**, 648 (1960).
- [51] J. Goldstone, Nuovo Cimento **19**, 154 (1961).
- [52] H. H. Chen and P. M. Levy, Phys. Rev. Lett. **27**, 1383 (1971).
- [53] V. M. Matveev, Sov. Phys. JETP **38**, 813 (1974).
- [54] A. F. Andreev and I. A. Grishchuk, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **87**, 467 (1984).
- [55] N. Papanicolaou, Phys. Lett. A **116**, 89 (1986).
- [56] N. Papanicolaou, Nucl. Phys. B **305**, 367 (1988).
- [57] P. Chandra and P. Coleman, Phys. Rev. Lett. **66**, 100 (1991).
- [58] N. Shannon, T. Momoi and P. Sindzingre, Phys. Rev. Lett. **96**, 027213 (2006).
- [59] H. Tsunetsugu and M. Arikawa, cond-mat/0512209.
- [60] N. D. Mermin and H. Wagner, Phys. Rev. Lett. **17**, 1133 (1966).
- [61] H. Kawamura and S. Miyashita, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 9 (1984).
- [62] H. Kawamura and S. Miyashita, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 4138 (1984).
- [63] S. Miyashita and H. Kawamura, J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 3385 (1985).
- [64] H. Kawamura and S. Miyashita, J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 4530 (1985).
- [65] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, J. Phys. C **6**, 1181 (1973).
- [66] J. M. Kosterlitz, J. Phys. C **7**, 1046 (1974).
- [67] V. L. Berezinskii, Sov. Phys. JETP **32**, 493 (1971).
- [68] V. L. Berezinskii, Sov. Phys. JETP **34**, 610 (1972).
- [69] J. Villain, J. Phys. C **10**, 1717 (1977).
- [70] J. Villain, J. Phys. C **10**, 4793 (1977).
- [71] N. D. Mermin, Rev. Mod. Phys. **51**, 591 (1979).

- [72] S. Fujimoto, Phys. Rev. B **73**, 184401 (2006).
- [73] S. Chakravarty, B. I. Halperin and D. R. Nelson, Phys. Rev. B **39**, 2344 (1989).
- [74] T. Dombre and N. Read, Phys. Rev. B **39**, 6797 (1989).
- [75] P. Azaria, B. Delamotto and T. Jolicouer, Phys. Rev. Lett. **64**, 3175 (1990).
- [76] B. W. Southern and A. P. Young, Phys. Rev. B **48**, 13170 (1993).
- [77] T. Kashima and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 3052 (2001).
- [78] M. Imada, T. Mizusaki and S. Watanabe, cond-mat/0307022.